N° d'ordre : 114 Année 1960

THESES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Moustapha NEHMÉ

Ingénieur-Chimiste de l'Université de Lyon

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des alcoolates de nickel

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 mai 1960

devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTRE Président

J. COLONGE, S. TEICHNER } Membres du Jury

N° d'ordre : 114 Année 1960

THESES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Moustapha NEHMÉ

Ingénieur-Chimiste de l'Université de Lyon

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des alcoolates de nickel

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 mai 1960

devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTRE Président

J. COLONGE, S. TEICHNER } Membres du Jury

R UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN
de LARAMBERGUE
DOEUVRE
SOLLAUD
MENTZER

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DOUIN	Botanique
	GAUTHIER H.	Géologie
	DEJARDIN	Physique générale
	THIBAUD	Physique nucléaire
	EYRAUD Henri	Calcul différentiel et intégral
	PRETTRE	Chimie industrielle
	COURTY	Chimie-physique
	KÜHNER	Microbiologie et Mycologie
	CORDIER	Physiologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	JANIN	Physique générale
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	BERNARD René	Physique industrielle
	DUFAY	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	BRACONNIER	Mathématiques
	CUEILLERON	Chimie
	EYRAUD Charles	Chimie minérale
	BOUTILLIER	Minéralogie
	BOIDIN	Botanique
	JAFFARD	Mathématiques
	MESNARD	Physique

Maîtres de Conférences

MM.	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	LAVIOLETTE	Zoologie
	GRANDMONTAGNE	Physique
	GIGOUT	Géologie
	TEICHNER	Chimie industrielle
	DREUX	Chimie organique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	PISTOULET	Physique générale
	GAUME	Physique
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS DE CECCATY	Zoologie
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PHILBERT	Physique nucléaire
	PERES	Physiologie
	LAFORGUE	Physique
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	DAVID Louis	Géologie
	GAUTHIER Jean	Chimie

Maîtres de Conférences Adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	CHENEVOY	Géologie appliquée

Chargés de Cours Complémentaires

Mme	FIASSON	Zoologie
MM.	PENNANEAC'H	Mathématiques générales
	BERNARD Roger	Physique
	COTILLON	Géologie appliquée
	STRIFFLING	Météorologie et Physique du Globe
	MAZENOT	Géologie - Agrégation
	MURET	Botanique- Agrégation
	FIASSON	Zoologie - Agrégation
	TRANCHAT	Physique-Chimie- Agrégation
	SALLES	Mathématiques
	PERNOUX	Physique
	EYRAUD Y.	Physique
	BENE	Physique

A mon Maître

Monsieur Marcel Prettre

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550014_0038

A Monsieur S.J.Teichner

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon

Maître de Recherches au C.N.R.S.

En témoignage de mon respect et de ma gratitude.

A la mémoire de mon père.

A ma mère

A ma femme

A mes frères et soeurs

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage
de ma bien vive
affection .

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ALCOOLATES DE NICKEL

INTRODUCTION

Intérêt théorique des alcoolates métalliques

Les dérivés organiques des métaux et des métalloïdes sont connus depuis fort longtemps, et leur chimie abonde en réalisations tant pratiques que théoriques. Parmi ces dérivés les alcoolates métalliques constituent une classe de composés particulièrement intéressante, qui a pris dans les deux dernières décades une importance considérable. L'étude des préparations et, surtout, des propriétés physico-chimiques des alcoolates d'aluminium [92,103,117], de lanthane[11], de thallium[12], de fer[13], de titane[3,14-21,52,53,61,62,85], de zirconium[14-17,20,22-26], de cerium[20,27,28], d'hafnium[16,29,30], de thorium[20,27,31], de germanium[32-34], d'étain[20,35], de niobium[36,37], de tantale [37-39], d'uranium[2,40,41,73,74], de plutonium[42] et d'autres métaux encore a fait l'objet d'un très grand nombre de publications et de brevets. La partie la plus importante de cette étude a été réalisée par Bradley, Wardlaw et leurs collaborateurs, qui ont procédé à une investigation systématique des alcoolates des métaux du groupe IV de la classification périodique, et d'un nombre important des métaux des autres groupes. Cette investigation systématique leur a permis de dégager certaines lois générales relatives à la chimie structurale des alcoolates. Ces lois sont passées en revue par Wardlaw[123] et Bradley[43], et figureront bientôt dans une étude d'ensemble faite par le dernier[44] sur les alcoolates métalliques. L'exposé détaillé de telles lois générales dépasserait le cadre d'une introduction, mais il est possible de les résumer de la façon suivante :

1°) les alcoolates métalliques ont une tendance très nette à subir l'association intermoléculaire mettant en jeu l'atome

central d'une molécule et les atomes d'oxygène de la molécule voisine. C'est ainsi, par exemple, que les complexités moléculaires, définies par le rapport de la masse moléculaire expérimentale sur la masse moléculaire théorique, des pentanolates de titane, de zirconium et de cerium sont de 1,4 , 3,2 , et 4,2 respectivement.

2°) la ramification des groupes alcoxyles liés au métal crée un certain empêchement stérique à cette association, entraînant ainsi la diminution du degré de polymérisation des alcoolates et l'accroissement de leur volatilité et de leur solubilité. Comme le méthanol et l'éthanol sont les alcools les moins ramifiés, la plupart des méthylates et des éthylates métalliques ne sont ni solubles ni volatils, étant très polymérisés.

3°) la formation des alcoolates monomères, dans lesquels la ramification des groupes alcoxyles est assez importante pour blinder entièrement l'atome central et empêcher ainsi toute association moléculaire, dépend, pour un métal de valence donnée, du rayon atomique de ce métal. Les exigences de blindage sont d'autant plus importantes que ce rayon est plus grand. C'est ainsi, par exemple, que pour le silicium, le zirconium et le cerium, dont les rayons atomiques sont de 1,17 Å , 1,48 Å et 1,65 Å , les groupes alcoxyles requis pour la formation d'alcoolates monomères sont respectivement ceux de l'isopropanol, du triméthylcarbinol et du méthyldiéthylcarbinol.

4°) l'association intermoléculaire des alcoolates métalliques à liaisons covalentes s'effectue suivant le degré de polymérisation minimum compatible avec la covalence maximum manifestée par le métal. Ainsi, les molécules d'éthylate de titane, par exemple, où le métal a une covalence maximum de 6, s'associent pour former un trimère et non pas un polymère supérieur.

De plus, l'étude systématique des alcoolates métalliques

a fourni à Bradley et Wardlaw des preuves complémentaires à l'appui d'une théorie du premier auteur concernant l'influence de la masse moléculaire sur la volatilité. Cette théorie, qui n'est pas spécifique des alcoolates ([45]), soutient que l'effet fondamental de l'augmentation de la masse moléculaire dans une même famille de composés serait, contrairement aux idées admises jusqu'ici, un accroissement de la volatilité. Cette théorie est confirmée par les données du tableau I dont il résulte que les points d'ébullition sous 0,1 mm. de mercure des diméthyléthylcarbinolates de titane, de zirconium et d'hafnium, dont les masses moléculaires augmentent de 396,5 à 527,2,diminuent de 98° à 92°C.

TABLEAU I

composé	p.éb./0,1 mm.	masse mol.
Ti $[OC(CH_3)_2C_2H_5]_4$	98°	396,5
Zr $[OC(CH_3)_2C_2H_5]_4$	95°	439,8
Hf $[OC(CH_3)_2C_2H_5]_4$	92°	527,2

Importance des alcoolates métalliques en chimie organique

Les alcoolates métalliques jouent un grand rôle en chimie organique, dû principalement à leur comportement vis à vis des composés à groupements carbonyles.

Ce sont notamment d'excellents agents de condensation qui permettent de convertir les aldéhydes en esters, suivant la réaction découverte en 1906 par Tischtchenko ([115]), passée en revue par Brady ([46]), et dont l'étude, du point de vue catalytique, a été effectuée par Villani et Nord ([121]).

Ce sont de même des catalyseurs très importants dans les systèmes oxydo-réducteurs, découverts en 1925 et 1926 par

Meerwein, Ponndorf et Verley, dont une étude d'ensemble a été faite récemment par Wilds ([125]). Bien que les alcoolates de sodium et de magnésium furent à l'origine seuls utilisés, il a été prouvé ultérieurement par Meerwein et ses collaborateurs ([91]) que les alcoolates d'aluminium, de zirconium, d'étain, de titane, d'antimoine ou de fer possèdent des propriétés analogues.

Applications industrielles des alcoolates métalliques.

Cependant l'intérêt des alcoolates métalliques n'est pas uniquement académique, et l'industrie compte déjà un certain nombre de réalisations pratiques où interviennent les alcoolates, plus particulièrement ceux de silicium et de titane. L'origine du développement remarquable de la chimie de ces deux métaux se trouve dans la multitude des applications pratiques des silicones, dans la résistance particulièrement grande à la chaleur des peintures à base de butylate de titane ([126-132]), et dans les propriétés hydrofuges des alcoolates de titane sur les tissus, le cuir, le bois et autres matériaux ([109]).

Les alcoolates métalliques sont utilisés actuellement comme accélérateurs de dessiccation dans les peintures ([5,10,56,57,106]) et dans les encres d'impression ([79]), et comme promoteurs d'adhésion dans le revêtement des surfaces d'une grande variété de matériaux ([8,63]). De plus ils sont employés comme mordants([9]), comme constituants des émaux ([104]), comme catalyseurs de polymérisation ([48-50,118,133]) et de transestérification ([100,101]), comme adjuvants divers dans les graisses et dans les produits pétroliers ([87,122]), et comme intermédiaires dans la préparation des alcanoates supérieurs des métaux ([65]).

D'autre part les alcoolates métalliques se sont révélés comme des produits de départ particulièrement convenables pour la préparation d'oxydes métalliques purs, ou d'oxydes doués de propriétés interfaciales intéressantes rendant possible leur

emploi en catalyse ([72,76,83,84,111]).

Enfin parmi les applications futures des alcoolates métalliques la plus intéressante semble être l'utilisation de leur volatilité dans la séparation et la purification des métaux ([43]). Des travaux portant sur la séparation du zirconium et de l'hafnium par la distillation fractionnée de leurs alcoolates sont en cours ([43]). Ce problème est difficile à résoudre du fait de la proximité des points d'ébullition des alcoolates envisagés. Cependant les résultats partiels obtenus ([26]) sont prometteurs. Cette méthode de séparation pourrait être de grand intérêt pour l'industrie de l'énergie atomique qui, dans certaines opérations, exige du zirconium dépourvu d'hafnium. D'ores et déjà la distillation du penta-éthylate d'uranium a été brevetée comme un moyen d'enrichissement de l'uranium en isotope 235 ([47]).

L'ensemble de ce qui précède justifie bien l'intérêt porté à l'étude des propriétés des alcoolates métalliques déjà existants, et à la recherche des méthodes de préparation de ceux qui ne sont pas encore connus à ce jour.

Bibliographie rapide sur les alcoolates de nickel

Bien que les alcoolates métalliques sont connus depuis plus d'un siècle, et que le nickel et ses dérivés ont toujours été des substances assez couramment étudiées et employées, aucun alcoolate simple de nickel n'est décrit dans la littérature. Cependant Meerwein et Geschke ([90]), parlant de l'éthylate de nickel, rapportent qu'il est insoluble dans l'éthanol, sans donner aucune autre indication sur ce composé. De même Meerwein et Bersin([89]) décrivent succinctement la préparation et quelques propriétés d'un éthylate complexe de nickel et d'aluminium. D'autre part, une expérience réalisée par German et Brandon ([71]), susceptible d'engendrer le méthylate de nickel par l'action d'une solution de méthylate de sodium dans le méthanol sur le

chlorure de nickel dissous dans le même solvant, a conduit à un composé basique titrant seulement 41,1 % de nickel, au lieu de 48,6 % pour le méthylate $(CH_3O)_2$ Ni. Enfin, au cours de l'électrolyse de solutions de chlorure de nickel anhydre dans le méthanol et dans l'éthanol, Charmetant et Pâris ([55]) ont obtenu deux substances vert clair titrant 43,5 % et 43 % de nickel, et ont supposé que ces composés étaient du méthylate et de l'éthylate de nickel partiellement décomposés à l'air.

L'examen de ces références concernant les alcoolates de nickel semble indiquer que ces composés seraient difficiles à préparer et à isoler à l'état pur. Nous avons donc entrepris l'étude des divers facteurs qui interviennent dans leur préparation, afin de définir une méthode permettant de les obtenir à l'état le plus pur possible. Nous avons commencé cette étude par l'alcoolate le plus simple, le méthylate ([96]).

Méthode de préparation.

Les principales méthodes pouvant servir à la préparation des alcoolates métalliques peuvent être divisées en six groupes.

1°) Electrolyse

Elle consiste à faire agir le courant électrique sur une solution alcoolique d'un chlorure métallique anhydre. Le chlorure employé est celui du métal dont on veut préparer l'alcoolate, et l'alcool utilisé est celui dont le radical est destiné à être lié à ce métal. L'électrolyse a été appliquée avec succès au méthylate d'aluminium ([110]). Par contre, son application au méthylate et à l'éthylate de nickel n'a pas donné de résultats satisfaisants ([55]).

2°) Action de l'alcool sur le métal

Elle a lieu selon l'équation :

$$M + n\ ROH \longrightarrow M(OR)_n + {}^{n}/_{2}\ H_2 \qquad (A)$$

Elle est réalisée avec ou sans catalyseur, suivant les réactivités respectives de l'alcool et du métal. Cette méthode semble être limitée aux métaux alcalins, au calcium, au magnésium et à l'aluminium. Cependant, des conditions opératoires spéciales permettent de l'étendre au silicium ([114]).

Nous avons cherché à l'appliquer au nickel. Or il est bien connu que le nickel métallique ordinaire est inattaquable par les alcools, aussi avons-nous essayé de le remplacer par le nickel Raney fraîchement préparé, doué d'aptitudes réactionnelles exaltées. Ce nickel, maintenu pendant 24 h. en contact avec du méthanol anhydre en ébullition, n'a subi aucune attaque. Aucune attaque n'a été enregistrée non plus même dans le cas où l'alcool est additionné d'une petite quantité d'iode ou de chlorure mercurique, susceptibles d'avoir un effet catalytique, comme cela a lieu avec le magnésium et l'aluminium. De même il n'a pas été possible de faire agir le méthanol en ébullition sur le nickel amalgamé obtenu en ajoutant du mercure métallique à du nickel Raney fraîchement préparé.

3°) Action de l'alcool sur le chlorure métallique

La découverte de cette méthode remonte à 1846, lorsque Ebelmen ([66]) l'appliqua avec succès à la préparation de l'éthylate et de l'amylate de silicium suivant l'équation:

$$Si\ Cl_4 + 4\ ROH \longrightarrow Si(OR)_4 + 4\ H\ Cl \qquad (B)$$

Mais son champ d'application est très limité, et elle est, en particulier, inapplicable à la préparation du méthylate de nickel. En effet, l'action du méthanol sur le chlorure de nickel anhydre se réduit à l'obtention d'une solution verte dont il n'a été possible d'isoler que du chlorure de nickel, cristallisé avec une ou deux molécules d'alcool ([59]).

4°) Transestérification

Cette méthode, connue aussi sous le nom d'alcoolyse, est basée sur l'échange des radicaux alcoxyles entre un alcoolate métallique M(OR)n et un alcool R'OH suivant la réaction équilibrée:

$$M(OR)n + n\ R'OH \rightleftharpoons M(OR')n + n\ ROH \qquad (C)$$

L'échange des radicaux alcoxyles peut avoir lieu soit directement, comme dans la plupart des cas, soit en présence de catalyseurs acides ou basiques, comme dans le cas des alcoolates de silicium à l'état pur. Par un choix convenable du groupement R le nouvel alcoolate, M(OR')n, peut être obtenu quantitativement. On part habituellement de l'alcoolate inférieur M(OR)n, afin que l'alcool inférieur, ROH, libéré puisse être séparé de l'alcool supérieur en excès, R'OH, par distillation. Le système représenté par l'équation (C) est réversible, il est donc possible d'aboutir à un alcoolate inférieur à partir d'un alcoolate supérieur en employant un grand excès de l'alcool inférieur. Dans certains cas, notamment pour les méthylates, les alcoolates inférieurs sont insolubles, et la transestérification en est ainsi facilitée. Il en résulte, par réciprocité, que la transestérification des méthylates, en vue de la préparation d'alcoolates supérieurs, est rendue difficile lorsque ces méthylates sont insolubles.

Cette méthode est générale. Elle est particulièrement utile dans la préparation des dérivés métalliques des alcools non saturés et des alcools tertiaires, difficiles, sinon impossibles, à obtenir par d'autres voies à cause des réactions secondaires. Cependant elle est inapplicable à la préparation du méthylate de nickel, du fait qu'aucun alcoolate de ce métal n'existe encore, pour servir comme réactif de départ.

5°) Méthode à l'ammoniac

Elle consiste à faire agir l'ammoniac anhydre sur une

solution alcoolique de chlorure métallique, suivant l'équation:

$$M\,Cl\,x + x\,ROH + x\,NH_3 \rightleftharpoons M(OR)x + x\,NH_4\,Cl \qquad (D)$$

C'est une méthode générale très importante, qui est à la base de la fabrication industrielle des alcoolates de titane. Mais elle est inapplicable à la préparation des alcoolates de nickel car elle conduit à la formation du chlorure de nickelo-diammine $\left[Ni\,(NH_3)_2\right]\,Cl_2$ ([70]).

6°) Méthode aux alcoolates de sodium

Elle est aussi générale que les deux précédentes, et son champ d'application est très vaste. Elle a été appliquée avec succès à la préparation des alcoolates d'un grand nombre de métaux. Elle consiste à faire agir le chlorure métallique en solution alcoolique sur l'alcoolate de sodium en solution dans le même alcool, suivant l'équation:

$$M\,Cl\,x + x\,Na\,OR \rightleftharpoons M(OR)x + x\,Na\,Cl \qquad (E)$$

Elle a servi, en particulier, à la préparation des alcoolates de fer ([112]) et de cobalt ([88]) qui font partie de la même triade que le nickel dans la classification périodique, et semble, de ce fait, particulièrement recommandée pour la préparation des alcoolates de nickel.

Cette méthode, ainsi qu'il a été mentionné dans la partie bibliographique, a déjà été étudiée par German et Brandon([71]), et a conduit à des composés basiques n'ayant pas une formule définie. Cependant, estimant que les conditions opératoires réalisées par ces auteurs ne favorisent pas, comme cela ressortira au cours de ce travail, la formation des alcoolates de nickel, nous croyons qu'une étude systématique de la réaction (E) doit pouvoir conduire à un mode de préparation de ces alcoolates. Aussi c'est la méthode aux alcoolates de sodium que nous avons choisie pour étudier la préparation du méthylate de nickel.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé de 1956 à 1960 au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous ne saurions l'exposer sans renouveler à Monsieur le Professeur Prettre l'expression de notre profonde gratitude pour les judicieux conseils qu'il nous a prodigués et la confiance qu'il nous a témoignée, ainsi que pour l'aide bienveillante qu'il nous a apportée, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Nous tenons tout particulièrement à dire à Monsieur S.J.Teichner toute notre reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté à nos travaux. Par ses suggestions et ses conseils, ainsi que par la critique de nos expériences et la discussion de nos interprétations il nous a fait profiter de son savoir et de son dynamisme, et nous a communiqué sa foi dans la recherche et son esprit de chercheur.

Qu'il nous soit permis également de remercier Monsieur le Professeur J.Colonge d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury, et de nous avoir fait bénéficier, à maintes reprises, de sa haute compétence en chimie organique, ainsi que d'avoir mis à notre disposition les services du Laboratoire de Microanalyse Organique Elémentaire.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique, auquel nous exprimons en la personne de son Directeur, Monsieur Dupouy, et de Monsieur B.Imelik, Maître de Recherches au C.N.R.S., notre parrain de recherche, nos plus vifs remerciements et notre reconnaissance pour leur constante sollicitude.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur et Madame Semet, à qui nous devons les dosages du carbone et de l'hydrogène dans ces composés particulièrement instables que sont les alcoola-

tes de nickel.

Il nous est profondément agréable d'exprimer notre vive gratitude à l'Université Française pour le soutien qu'elle nous a apporté et l'accueil qu'elle nous a réservé. Cet accueil et ce soutien nous ont permis de commencer nos études au Lycée Français et au Centre d'Etudes Mathématiques de Beyrouth, de les poursuivre à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, puis de préparer et de soutenir cette thèse. Elle nous a ainsi offert l'excellente occasion d'avoir un contact particulièrement fructueux avec cet esprit d'humanisme et de libéralisme qui se dégage de la Pensée Française.

Puissent enfin tous nos collègues du Laboratoire de Chimie Industrielle trouver ici l'expression de notre amicale sympathie, pour l'agréable ambiance de compréhension et de collaboration qu'ils font régner dans le laboratoire.

CHAPITRE I

METHODES ANALYTIQUES

Comme il résulte de l'exposé de ce travail (chapitre IV) le méthylate de nickel est un composé particulièrement instable. Il est extrêmement sensible à l'action hydrolysante de l'humidité ambiante et de l'eau contenue dans les différents réactifs utilisés, ainsi qu'à l'action oxydante de l'oxygène de l'air. Ces deux actions interviennent simultanément sur le méthylate de nickel et l'altèrent partiellement en transformant les groupes méthoxyles en groupes hydroxyles et formiates. La formation des groupes hydroxyles entraîne une diminution de la teneur en carbone et en hydrogène du méthylate de nickel et une augmentation de sa teneur en nickel. La formation des groupes formiates se traduit par une augmentation de la teneur en oxygène du méthylate, qui a pour conséquence une diminution de sa teneur en carbone, en hydrogène et en nickel. Aussi l'étude systématique de la réaction entre le chlorure de nickel et le méthylate de sodium nécessite l'emploi d'un certain nombre de méthodes analytiques qu'il importe de définir. Ces méthodes porteront sur la détermination de la teneur en eau et en soude des réactifs et sur le dosage des éléments et des groupements fonctionnels contenus dans les produits de la réaction étudiée.

Méthode générale du dosage de l'eau

Les dosages d'eau pratiqués au cours de ce travail ont été effectués suivant des techniques utilisant la méthode générale de Karl Fischer ([68]). Cette méthode est basée sur l'emploi

d'un réactif connu sous le même nom qui est constitué essentiellement par une solution d'iode bisublimé et d'anhydride sulfureux dans de la pyridine ne contenant pas plus de 0,1 % d'eau et dans du méthanol dont la teneur en eau est inférieure à 0,05 %. Un litre de ce réactif est composé de :

	84,7 g	d'iode
	64 g	d'anhydride sulfureux
	269 cm3	de pyridine
et	667 cm3	de méthanol

Le réactif Fischer est très sensible à la décomposition par l'humidité et la lumière, et s'altère en vieillissant. Aussi est-il recommandé de le conserver dans des flacons bruns, dans un endroit sec, sous forme de deux solutions livrées par le commerce, l'une contenant l'anhydride sulfureux dans la pyridine et l'autre l'iode dans le méthanol. L'addition de ces solutions à volumes égaux à 0° conduit à un réactif Fischer aussi actif que celui préparé par n'importe quelle autre façon possible.

La réaction principale de l'eau sur le réactif Fischer semble avoir lieu en deux phases distinctes suivant les équations:

$$C_5H_5N.I_2 + C_5H_5N.SO_2 + C_5H_5N + H_2O \longrightarrow 2\ C_5H_5N\begin{matrix}H\\I\end{matrix} + C_5H_5N\begin{matrix}SO_2\\O\end{matrix} \qquad (F)$$

$$C_5H_5N\begin{matrix}SO_2\\O\end{matrix} + CH_3OH \longrightarrow C_5H_5N\begin{matrix}H\\SO_4\ CH_3\end{matrix} \qquad (G)$$

Seule l'équation (F) fait intervenir l'action de l'eau. La stoechiométrie définie par ces équations implique l'absorption d'une seule molécule d'eau, contrairement à l'hypothèse de Karl Fischer qui mettait en jeu deux molécules d'eau suivant la réaction globale:

$$I_2 + 2\ H_2O + (C_5H_5N)_2.SO_2 + 2\ C_5H_5N \longrightarrow (C_5H_5N)_2.H_2SO_4 + 2(C_5H_5N)_2.HI \qquad (H)$$

La méthode de Fischer est générale. Elle est d'une application facile et immédiate, et ses résultats sont reproductibles. Depuis sa découverte en 1935 elle a acquis une importance pratique telle que Mitchell et Smith ([93]) lui ont consacré un ouvrage entier où ils ont exposé une théorie approfondie de la question, suivie d'une description détaillée des techniques opératoires employées et des différentes applications analytiques possibles.

Comme le réactif Fischer évolue en fonction du temps il est indispensable de l'étalonner avant chaque dosage. Cet étalonnage est effectué au moyen d'une solution T d'eau dans le méthanol, dont le titre est tel que la solution et le réactif se correspondent approximativement volume à volume. En plus de l'étalonnage du réactif Fischer la solution T sert dans la détermination de l'eau par la méthode du dosage en retour, qui est la plus couramment employée. Elle consiste à mettre l'échantillon dont on veut déterminer la teneur en eau dans un erlenmeyer, d'y verser le réactif Fischer en excès, puis de déterminer cet excès au moyen de la solution T. La fin de la réaction est repérée soit visuellement en observant le passage de la coloration du brun au jaune canari, soit potentiométriquement au moyen d'un appareil muni d'un oeil cathodique et relié à deux électrodes en platine qui plongent dans l'erlenmeyer. Le dosage est effectué à l'abri de l'humidité ambiante.

Dosage de l'eau dans le méthanol.

De toutes les techniques employées pour la détermination de l'eau dans les alcools la méthode de Fischer est la seule qui soit générale. Son application au dosage de l'eau dans le méthanol ne pose pas de problème particulier. En effet, aucune réaction secondaire gênante n'ayant lieu entre le méthanol et le réactif Fischer, l'action de ce dernier sur l'eau contenue dans l'alcool est immédiate et quantitative. Le dosage est fait comme il vient d'être décrit.

Dosage de l'eau dans l'acide chlorhydrique gazeux.

Le réactif Fischer ne peut pas servir à doser directement l'eau contenue dans l'acide chlorhydrique gazeux car cet acide, en se dissolvant dans le méthanol, réagirait sur lui suivant l'équation :

$$CH_3OH + H\,Cl \longrightarrow CH_3Cl + H_2O \qquad (I)$$

qui entraîne la formation d'une quantité importante d'eau qui fausserait complètement les résultats. Milberger, Uhrig, Becker et Levin ([93]) ont imaginé une méthode qui permet de tourner cette difficulté. Ces auteurs ont démontré que l'acide chlorhydrique gazeux peut être entièrement absorbé dans un mélange de méthanol et de pyridine à 53 % en volume de cette dernière. La pyridine agit comme accepteur d'acide et le méthanol comme solvant permettant de maintenir au cours de l'analyse un milieu homogène. Il est indispensable d'utiliser un excès de pyridine car, en présence de quantités appréciables d'acide non combiné, le réactif Fischer conduirait à la formation d'une coloration rouge foncée qui ne disparaît pas même sous l'action d'un grand excès d'eau. Le mode opératoire consiste à absorber dans le mélange pyridine-méthanol une quantité donnée d'acide chlorhydrique gazeux humide déterminée gravimétriquement, puis à doser par le réactif Fischer l'eau ayant passé dans le mélange.

Dosage de l'eau dans le chlorure de nickel.

La plupart des auteurs ayant décrit des méthodes de préparation du chlorure de nickel anhydre vérifient la siccité du produit obtenu en dosant le nickel. Ce procédé indirect manque de précision pour le dosage des traces d'eau. Aussi nous les avons dosées directement par le réactif Fischer. Le chlorure de nickel n'ayant aucune réaction secondaire gênante avec ce réactif le dosage de l'eau dans ce sel consiste tout simplement à dissoudre

le sel dans du méthanol dont la teneur en eau est déterminée au préalable, puis à doser l'eau directement dans la solution obtenue.

Dosage de l'eau dans l'azote gazeux.

Cent litres d'azote mesurés au moyen d'un compteur sec passent lentement, à raison de 5 l./h., dans une série de trois erlenmeyers secs contenant chacun 250 cm3 environ de méthanol rendu préalablement anhydre par l'addition de la quantité minimum nécessaire de réactif Fischer. En plus de cette quantité de réactif Fischer un volume donné de ce réactif est introduit dans chaque erlenmeyer pour retenir l'eau contenue dans l'azote.Celui-ci barbote dans les solutions ainsi obtenues à travers une plaque de verre fritté de porosité telle que l'azote soit dispersé en un grand nombre de petites bulles. Le dernier erlenmeyer est relié à l'air par l'intermédiaire d'une colonne desséchante garnie de chlorure de calcium. L'eau retenue dans les différents erlenmeyers est déterminée à partir de la différence entre la quantité totale de réactif Fischer introduite au départ et la quantité restant après le passage de l'azote. Cette dernière est déterminée en retour par la solution T.

Dosage de l'eau et de la soude dans le méthylate de sodium.

Le méthanol utilisé pour la préparation des solutions de méthylate de sodium contient au départ une certaine quantité d'eau qui agit sur le méthylate suivant l'équation équilibrée :

$$CH_3ONa + H_2O \rightleftharpoons Na\,OH + CH_3OH \qquad (J)$$

En vertu de cet équilibre les solutions de méthylate de sodium dans le méthanol contiennent une quantité plus ou moins importante de soude et d'eau. Le dosage de ces composés dans les

solutions de méthylate constitue une des applications intéressantes du réactif Fischer. Ce dosage ne peut pas être fait directement à cause des réactions secondaires qui tendent à donner des résultats trop forts. Cet inconvénient est éliminé en traitant la solution de méthylate de sodium avec un excès d'acide acétique glacial qui agit suivant les équations :

$$Na\ O\ CH_3 + CH_3\ COO\ H \longrightarrow Na\ OOC\ CH_3 + CH_3\ OH \qquad (K)$$

$$Na\ OH \quad + CH_3\ COO\ H \longrightarrow Na\ OOC\ CH_3 + H_2O \qquad (L)$$

Comme la réaction entre le méthylate de sodium et l'acide acétique n'entraîne pas la formation d'eau le réactif Fischer utilisé correspond à l'eau et à la soude contenues dans la solution.

Cependant, l'acide acétique mis en présence du méthanol risquerait d'agir sur lui suivant l'équation:

$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COO\ CH_3 + H_2O \qquad (M)\ ,$$

et entraîner la formation d'eau qui fausserait les résultats. Si le dosage est effectué rapidement cette action est négligeable. Mais comme dans tous ces dosages nous cherchons une grande précision nous avons toujours fait simultanément des essais à blanc.

Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des produits de la réaction entre le chlorure de nickel et le méthylate de sodium est effectuée suivant les méthodes ordinaires de l'analyse.

Après l'attaque de ces produits par de l'acide nitrique pur, le chlore et le nickel sont dosés gravimétriquement sous forme de chlorure d'argent et de diméthylglyoximate de nickel respectivement.

Le carbone et l'hydrogène sont dosés microanalytique-

ment sous forme d'anhydride carbonique et d'eau.

L'oxygène est calculé par différence.

Mais l'analyse élémentaire seule ne suffirait pas pour déterminer la nature des produits de la réaction, et il est indispensable de la compléter par l'analyse fonctionnelle.

Dosage des groupes méthoxyles.

C'est le dosage le plus intéressant dans l'analyse des produits obtenus par l'action du chlorure de nickel sur le méthylate de sodium, car il permet de déterminer le degré d'achèvement des réactions conduisant au méthylate de nickel, et de vérifier la pureté de ce méthylate.

De toutes les méthodes employées pour le dosage des groupes méthoxyles celle de Zeisel ([134]), modifiée par Vieböck et ses collaborateurs ([119,120]) pour être rendu volumétrique, semble être la plus pratique et la plus courante. Elle consiste à attaquer la substance par de l'acide iodhydrique fraîchement distillé. Cette attaque entraîne la formation de iodure de méthyle volatil qui passe sur un excès de brome où il est transformé en acide iodique suivant les réactions :

$$I\,CH_3 + Br_2 \longrightarrow I\,Br + Br\,CH_3 \qquad (N)$$

$$I\,Br + 2\,Br_2 + 3\,H_2O \longrightarrow I\,O_3\,H + 5\,H\,Br \qquad (O)$$

Après la destruction de l'excès de brome par de l'acide formique l'acide iodique est transformé en iode qui est dosé par l'hyposulfite de sodium.

Le dosage est effectué à l'échelle microanalytique suivant des techniques opératoires décrites en détail par Friedrich ([69]) dans un appareil réalisé par Hoffman et Wolfrom([81]) conçu spécialement pour l'analyse des groupes méthoxyles et

éthoxyles contenus dans les alcools facilement volatils et dans les substances dont l'attaque libère immédiatement de tels alcools.

Les résultats obtenus sont précis et reproductibles.

Dosage des groupes formiates

1° Mise en évidence

La présence de ces groupes dans les produits de la réaction entre le chlorure de nickel et le méthylate de sodium a été envisagée à la suite de la discussion des résultats de l'analyse élémentaire et fonctionnelle du premier échantillon de ces produits. D'après cette analyse cet échantillon contient :

47,2	%	de nickel
11,96	%	de carbone
3,82	%	d'hydrogène
0,22	%	de chlore
et 36,8	%	d'oxygène

La teneur en groupes méthoxyles de cet échantillon a été trouvée égale à 22,91 %. Elle correspond à :

$$\frac{22,91 \times 12}{31} = 8,86\ \%\ \text{de carbone.}$$

Comme le carbone total est de 11,96 % une partie de ce carbone, soit :

$$11,96 - 8,86 = 3,10\ \%$$

se trouve sous une forme autre que les groupes méthoxyles.

D'autre part, la teneur en groupes méthoxyles précédemment indiquée correspond à :

$$\frac{22,91 \times 16}{31} = 11,4\ \%\ \text{d'oxygène.}$$

Comme l'oxygène total est de 36,8 % une partie de cet oxygène, soit :

$$36,8 - 11,4 = 25,4\ \%$$

se trouve sous une forme autre que les groupes méthoxyles. Cet oxygène peut se trouver sous la forme de groupes hydroxyles et de groupes formiates provenant respectivement d'une hydrolyse et d'une oxydation partielles de l'échantillon.

Si l'oxygène se trouve entièrement sous la forme de groupes hydroxyles une augmentation de la teneur de l'échantillon en nickel doit être enregistrée. Par contre, si cet oxygène se trouve entièrement sous la forme de groupes formiates il en résulte une diminution de cette teneur. Comme la teneur en nickel de l'échantillon est, à peu de chose près, égale à celle du méthylate de nickel, soit 48,6 %, il faut conclure que l'oxygène se trouve sous la forme de groupes hydroxyles et de groupes formiates à la fois, dont les influences respectives sur la variation de la teneur en nickel se compensent mutuellement. L'expérience a confirmé ce point de vue.

Les propriétés réductrices des groupes formiates peuvent servir à la caractérisation de ces groupes dans un milieu ne contenant pas d'autres réducteurs. Ainsi le chauffage au bain-marie d'une partie d'un tel milieu, légèrement acidifié par de l'acide acétique, avec quelques centimètres cubes d'une solution de chlorure mercurique conduit au bout de quelques instants à la formation d'un précipité cristallin de chlorure mercureux. Le chlorure d'or et le nitrate d'argent donnent respectivement des précipités d'or et d'argent métalliques.

Dans le cas particulier qui nous intéresse ici l'analyse qualitative est réalisée de la façon suivante. L'échantillon est mis pendant un certain temps en contact avec une solution de carbonate de potassium constamment agitée. Dans ces conditions la substance est complètement hydrolysée, le méthanol libéré

passe en solution, ainsi que les groupes formiates présents. Après la filtration de la solution et le lavage du précipité le filtrat obtenu est soumis à l'ébullition pendant le temps nécessaire à l'élimination du méthanol formé et à la concentration au volume désiré. Le chlorure d'or, le nitrate d'argent et le chlorure mercurique mis successivement en présence avec l'hydrolysat obtenu, acidifié par l'acide acétique, conduisent à la formation d'or, d'argent et de chlorure mercureux respectivement, ce qui est caractéristique de la présence des ions formiques.

2°) Dosage

Le dosage est effectué sur un volume donné d'un hydrolysat obtenu à partir d'une quantité déterminée de substance.

Le permanganate de potassium à froid en solution acide réagit très lentement sur les ions formiques, à chaud l'acide formique serait déplacé par l'acide et éliminé, de sorte que le dosage ne peut être effectué en solution acide dans un vase ouvert. Par contre, en milieu alcalin la réaction se produit très facilement suivant l'équation ([116]) :

$$2\ Mn\ O_4K + 3\ H\ COO\ K \longrightarrow 2\ CO_3\ K_2 + CO_3H\ K + H_2O + 2\ Mn\ O_2 \qquad (P)$$

Le milieu trop alcalin favoriserait la formation de manganate en solution verte et gênerait la réaction précédente. Aussi est-il recommandé d'opérer en milieu faiblement alcalin. La solution permanganique est ajoutée à la température du bain-marie jusqu'à ce que la solution surnageante soit rose. L'opération à chaud a pour but de favoriser la précipitation du bioxyde de manganèse.

3°) Discussion

La quantité de carbone de 3,10 % précédemment mentionnée, qui se trouve dans l'échantillon sous une forme autre que les

groupes méthoxyles correspondrait à :

$$\frac{45 \times 3,10}{12} = 11,6\ \%$$ de groupes formiates.

Le dosage de tels groupes dans l'échantillon a donné le résultat de 10,6 %, ce qui indique une concordance très satisfaisante entre la valeur théorique envisagée et la valeur pratique déterminée.

Détermination des groupes hydroxyles

La teneur en groupes hydroxyles de l'échantillon peut être déterminée par le calcul de deux façons différentes:

1°) à partir de la différence entre l'hydrogène total contenu dans l'échantillon et celui contenu dans les groupes méthoxyles et formiates, en multipliant cette différence par 17.

2°) à partir de la différence entre l'oxygène total contenu dans l'échantillon et celui contenu dans les groupes méthoxyles et formiates, en multipliant cette différence par $^{17}/_{16}$ soit 1,06.

La deuxième méthode est plus précise. En effet dans la première l'erreur commise sur la détermination des groupes hydroxyles serait égale à 17 fois l'erreur sur le dosage de l'hydrogène, déjà importante au départ, alors que dans la deuxième l'erreur commise dans la détermination de ces groupes n'est que 1,06 fois l'erreur sur le taux d'oxygène.

Cette conclusion est confirmée par l'expérience. Ainsi la détermination des groupes hydroxyles dans quatre échantillons de méthylate de nickel a donné les résultats suivants:

% OH calculé d'après la teneur en H	% OH calculé d'après la teneur en O
23,25	18,53
9,50	15,19
15,30	10,90
19,40	9,20

Le bilan analytique de ces échantillons serait :

d'après la teneur en H	d'après la teneur en O
104,15	99,45
91,4	99,88
104,17	99,77
109,6	99,4

Les méthodes analytiques décrites ci-dessus ont été minutieusement mises au point et vérifiées. Leurs résultats sont précis et reproductibles. Ce sont ces méthodes qui ont été utilisées au cours de ce travail.

CHAPITRE II

PREPARATION DES REACTIFS

Dans l'étude de la préparation du méthylate de nickel par l'action du chlorure de ce métal en solution dans le méthanol sur le méthylate de sodium dissous dans le même solvant, il a été nécessaire d'utiliser des réactifs tels que le méthanol, le méthylate de sodium, l'acide chlorhydrique gazeux, le chlorure de nickel et l'azote gazeux.

Les quantités d'eau plus ou moins importantes contenues à l'origine dans ces différents réactifs entraîneraient en définitive une hydrolyse partielle ou totale du méthylate de nickel conduisant à la formation de composés à groupements hydroxyles. De plus, la soude contenue dans la solution de méthylate de sodium réagirait avec le chlorure de nickel pour former de l'hydroxyde de nickel. Comme le méthylate de nickel s'est révélé indistillable et insoluble dans les solvants organiques courants il est impossible à débarrasser, par les méthodes ordinaires, des différentes impuretés qui l'accompagnent. Aussi est-il nécessaire de le préparer directement à l'état pur. Pour cela il est indispensable de faire appel à des réactifs aussi purs que possible , ce qui met nettement en relief toute l'importance attachée à la préparation de ceux-ci et le soin particulier apporté à la mise au point détaillée des méthodes opératoires permettant d'y parvenir.

Préparation du méthanol anhydre

Le méthanol a une très grande affinité pour l'eau, due certainement à un degré élevé d'association moléculaire avec ce composé. Aussi l'alcool méthylique est particulièrement difficile à obtenir à l'état anhydre.

L'alcool le plus pur livré par le commerce contient généralement près de 1000 mg d'eau par litre. Dans certains cas cette teneur peut descendre jusqu'à 500 mg. Le sodium métallique ne peut pas être utilisé efficacement pour obtenir le méthanol anhydre, car ce métal est un agent desséchant qui ne peut, dans les meilleures conditions, réduire la teneur en eau à moins de 200 mg par litre. Cette inefficacité est due ([78]) à la réaction équilibrée déjà mentionnée :

$$Na\ O\ CH_3 + H_2O \rightleftharpoons Na\ OH + CH_3OH \qquad (J)$$

Il en est de même, quoiqu'à un degré moindre, de la baryte et de la chaux ([60,97]). Le carbonate de potassium calciné est aussi inefficace ([77]). C'est le calcium ([77]), le magnésium([6]), ou l'aluminium ([78]) qui semblent donner les résultats les plus satisfaisants. Notre choix a porté sur l'emploi de l'aluminium qui est plus couramment disponible dans le commerce à l'état très pur que les deux autres métaux.

1°) Principe

La déshydratation du méthanol par l'aluminium se fait en deux étapes. La première consiste à attaquer l'aluminium par le méthanol pour former le méthylate d'aluminium suivant l'équation:

$$Al + 3\ CH_3OH \longrightarrow Al\ (OCH_3)_3 + {}^3/_2\ H_2 \qquad (Q)$$

Dans la deuxième étape l'eau contenue dans le méthanol réagit avec le méthylate d'aluminium selon l'équation:

$$Al(O\ CH_3)_3 + 3\ H_2O \longrightarrow Al\ (OH)_3 + 3\ CH_3OH \qquad (R)$$

Cependant, Parry et Taylor ([99]) rapportent qu'une molécule d'alcoolate d'aluminium réagit avec deux molécules d'eau seulement et non pas trois comme dans l'équation (R). Aussi, pour pallier cette alternative, et afin d'obtenir une déshydratation poussée du méthanol un excès de dix fois la quantité stoechiométrique d'aluminium définie par les équations (Q) et (R) est utilisé.

2°) Appareil et mode opératoire

La préparation du méthanol anhydre est réalisée dans un appareil à distiller entièrement en verre (Fig.1, chapitre IV). Il est assemblé par des rodages normalisés coniques et sphériques qui lui confèrent une certaine souplesse tout en préservant une bonne étanchéité. Il se compose d'un ballon A de 2 l. dont le col se termine par un rodage conique N°4 sur lequel est adaptée une colonne Vigreux de 60 cm. A la partie inférieure de cette colonne se trouvent deux ouvertures latérales l'une conique N°2 et l'autre sphérique N° 15/28. La première sert à introduire l'alcool dans le ballon, la seconde à recevoir dans ce ballon l'alcool recyclé par distillation. Dans la partie supérieure de la colonne Vigreux sont montés une gaine thermométrique et un rodage conique N°2 auquel s'adapte un réfrigérant droit de 40 cm. A l'extrémité de ce réfrigérant s'adapte au moyen d'un rodage conique N°2 un tube en Y dont la partie supérieure est reliée à une colonne desséchante garnie de chlorure de sodium. La partie inférieure de ce tube en Y porte un robinet plat à trois voies offrant la possibilité de recueillir en B l'alcool distillé, ou de le recycler d'une façon continue dans le ballon au moyen du tube transversal C qui est muni d'un siphon D empêchant l'alcool de distiller à travers ce tube. L'élément E est un raccord souple dont les extrémités sont munies de deux rodages sphériques N^{c} 9/18. Le recyclage de l'alcool permet de réaliser une déshydratation préalable poussée de l'enceinte de l'appareil. L'étanchéité des rodages est assurée par l'alcool même et non pas par de la graisse, qui risquerait de passer partiellement dans l'alcool distillé.

L'attaque de l'aluminium par le méthanol se fait dans le ballon en présence d'une pincée de chlorure mercurique, catalyseur de cette réaction ([1]). L'aluminium utilisé se trouve en morceaux découpés dans un ruban très mince de façon à présenter un maximum de contact avec le méthanol et accélérer ainsi la formation du méthylate d'aluminium. La distillation de l'alcool est effectuée à raison de deux gouttes par seconde, la tête et la queue de distillation étant rejetées.

3°) Résultats et discussion.

Dans l'appareil ainsi conçu dix échantillons de méthanol ont été préparés en deux séries. La première de ces séries est obtenue en distillant l'alcool dès la fin de l'attaque de l'aluminium, la deuxième en distillant l'alcool après l'avoir chauffé à reflux et recyclé pendant 24 h., comptées après la fin de l'attaque de l'aluminium. Les résultats du dosage de l'eau dans ces divers échantillons sont donnés dans le tableau II en mg d'eau/l.

TABLEAU II

1ère série	2ème série
107	30
110	35
93	40
100	38
95	35

Il en résulte que le degré de déshydratation du méthanol dépend de la façon dont cet alcool est distillé après la fin de l'attaque de l'aluminium, et que pour obtenir du méthanol ne contenant pas plus de 30 à 40 mg d'eau par litre, soit 50 p.p.m. environ, il est recommandé de le chauffer à reflux et de le recycler pendant

24 h.

Préparation du méthylate de sodium

1°) Mode opératoire

Le méthylate de sodium est préparé en faisant agir le sodium métallique sur le méthanol suivant l'équation:

$$CH_3\ OH + Na \longrightarrow Na\ O\ CH_3 + \tfrac{1}{2}\ H_2 \qquad (S)$$

Le sodium marque Merck qualifié "pour analyse" n'est pas accompagné d'une fiche d'analyse, contrairement aux autres réactifs de la même marque. Comme il est destiné aux analyses organiques la présence d'une quantité de soude plus ou moins importante n'est pas gênante. En partant de ce réactif nous avons essayé de déterminer la méthode opératoire permettant la préparation du méthylate de sodium aussi privé d'eau ou de soude que possible ([95]).

Dans ce but il a été préparé trois séries de cinq solutions, titrant chacune 34 g de sodium par litre. La première série est préparée en introduisant le sodium à l'état brut, débarrassé du pétrole au préalable, dans le ballon réactionnel contenant le méthanol préparé suivant la technique décrite ci-dessus, et surmonté d'un réfrigérant relié à une colonne desséchante. La deuxième série est préparée en découpant le sodium sous le benzène et en ne prenant que des portions brillantes. La troisième est préparée de façon à éviter au maximum le contact de l'air humide avec le sodium. Celui-ci est introduit à l'état brut dans un ballon réactionnel dont le fond est muni d'un robinet à écoulement rapide, et contenant une petite quantité d'alcool. La réaction du sodium avec l'alcool est maintenue pendant le temps nécessaire pour que la couche extérieure du sodium soit entièrement attaquée. A ce moment le méthylate de sodium impur formé est évacué rapidement, et la quantité requise de méthanol est ensuite introduite dans le ballon.

L'eau et la soude contenues dans les différentes solutions de méthylate de sodium ainsi obtenues sont dosées comme eau totale par la méthode précédemment décrite. Les résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

Teneur en eau totale des solutions de CH_3ONa en mg/l

1ère série	2e série	3e série
380	303	248
362	302	242
360	304	242
360	307	256
378	304	252

Ces résultats montrent nettement la différence entre les trois méthodes opératoires et mettent en évidence l'avantage de la dernière, qui conduit à des solutions de méthylate de sodium contenant 248 mg d'eau/l. en moyenne. Les deux premières conduisent à des solutions contenant respectivement 368 et 304 mg d'eau/l. en moyenne, en partant du même alcool et du même sodium.

2°) Influence de la provenance du sodium

Afin d'étudier l'influence de la qualité du sodium utilisé pour la préparation des solutions de méthylate, le sodium Merck mentionné précédemment a été remplacé par du sodium marque Ugine, couramment disponible dans le commerce.

Des solutions de méthylate de sodium préparées à partir de ce réactif, par la méthode de l'attaque préalable à l'alcool (troisième méthode décrite) et ayant le même titre en sodium que les solutions précédentes, soit 34 g/l. accusent une teneur en eau de 120 mg/l. Ce résultat montre l'influence de la provenance du

sodium utilisé et la nécessité de vérifier les différentes qualités disponibles afin d'en choisir la plus convenable.

3°) Essais de purification

Dans le but de trouver des méthodes permettant de pousser plus loin l'élimination des groupes hydroxyles dus à la soude, et d'éviter ainsi la présence de l'eau du fait de l'équilibre(J) nous avons essayé de détruire la soude par l'action de certains métaux et métalloïdes sur les solutions de méthylate de sodium. Le cas idéal d'une telle action correspondrait à la formation entre la soude et le métal ou le métalloïde d'un composé insoluble dans l'alcool. Nous avons ainsi étudié l'action de l'aluminium, du magnésium et du silicium sur des solutions de méthylate contenant 248 mg d'eau par litre.

L'aluminium est vivement attaqué à froid, mais il passe entièrement en solution sous forme de méthylate mixte d'aluminium et de sodium. Cette solution ne peut donc convenir à la préparation ultérieure du méthylate de nickel pur.

Le magnésium est aussi vivement attaqué et forme un précipité blanc. La détermination de la teneur en eau de la solution surnageante montre que cette teneur passe de 248 à 80 mg/l. Mais l'analyse de la solution indique qu'elle contient une quantité relativement importante d'ions magnésium solubles.

L'attaque du silicium est très lente et ne se produit qu'à l'ébullition. Un léger dépôt blanc est formé. La détermination de la teneur en eau de la solution révèle que cette teneur passe de 248 à 45 mg/l. Mais l'analyse de la solution montre, contrairement à la conclusion d'un brevet récent ([80]) portant sur la purification des alcoolates de sodium au moyen du silicium, qu'elle contient de faibles traces d'ions silicium solubles, assez importantes cependant pour être nettement identifiées.

Cette méthode aux métaux et métalloïdes permet donc de pousser l'élimination de la soude d'une façon appréciable, mais

ne peut convenir à la préparation du méthylate de sodium pur, à moins que les ions métalliques ou métalloïdiques ayant passé en solution puissent être éliminés par un traitement ultérieur n'entraînant pas la formation d'eau.

Il résulte de ce qui précède que le choix convenable du sodium ainsi que de la méthode opératoire de préparation du méthylate de ce métal permettent d'obtenir des solutions titrant 34 g de sodium par litre et contenant au maximum 120 mg d'eau, soit 150 p.p.m.

C'est à partir de telles solutions que le méthylate de nickel a été préparé.

Préparation de l'acide chlorhydrique gazeux

Ce réactif est nécessaire à l'obtention du chlorure de nickel anhydre qui doit être préparé dans un courant de ce gaz. Il est produit suivant une méthode continue décrite par Erdmann ([67]) qui consiste à faire tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique contenu dans une boule à brome dans de l'acide chlorhydrique fumant placé au fond d'un appareil de Kipp. A la sortie de cet appareil l'acide chlorhydrique passe d'abord dans un barboteur à acide sulfurique concentré puis sur une colonne de 70 cm. de chlorure de calcium fondu. L'acide chlorhydrique ainsi obtenu a une teneur en eau négligeable.

Préparation du chlorure de nickel anhydre.

1°) Choix de la méthode

Les divers modes d'obtention du chlorure de nickel peuvent être répartis en cinq groupes :

a) à partir du nickel, soit par action directe du chlore sur le métal ([86]), soit par action du chlore ([98]) ou de l'acide chlorhydrique gazeux ([59]) sur le nickel finement divisé, maintenu

en suspension dans des solvants non aqueux.

b) à partir de l'oxyde de nickel, par action de l'acide chlorhydrique ([4,102]), du tétrachlorure de carbone ([51]), ou du chlorure de carbonyle ([58]).

c) à partir du chlorure de nickel hydraté, soit par action des chlorures de carbonyle ou de thionyle ([82]), soit par chauffage dans un courant d'acide chlorhydrique ([7,105]).

d) à partir d'autres sels de nickel, comme le carbonate, par action de l'acide chlorhydrique ([102]), ou comme l'acétate tétrahydraté par action d'un halogénure d'acétyle([124]).

e) à partir du complexe ammoniacal ([108]) ou pyridinique ([113]) par pyrolyse.

Le chlorure de nickel obtenu par ces différentes méthodes peut être éventuellement purifié par sublimation ([4]).

Il apparaît de l'examen de ces méthodes que la plus commode à réaliser est celle qui consiste à déshydrater le chlorure de nickel cristallisé avec six molécules d'eau, car ce réactif est couramment disponible dans le commerce à l'état très pur. Or le chauffage de ce composé à 130°C jusqu'à poids constant ne luit fait perdre que 5 molécules d'eau ([107]) et ne peut donc convenir à la préparation du sel anhydre. Bose et Khundkar ([7]), après avoir décrit la préparation du chlorure de nickel bihydraté, rapportent que celui-ci peut être, sans hydrolyse notable, complètement débarrassé de son eau par chauffage à 175°C pendant 6 h., dans un courant d'acide chlorhydrique. Nous avons essayé d'appliquer directement à l'hexahydrate la méthode décrite par ces auteurs ([94]).

2° Appareil

Une prise de ce sel, disposée dans une nacelle plate en porcelaine, est placée dans la partie centrale d'un tube en pyrex de 6 cm de diamètre et 50 cm de longueur, muni d'une gaine

thermométrique intérieure, installé horizontalement dans un four électrique. A la sortie de ce tube s'adapte un flacon de 500 cm3 fonctionnant comme flacon de sécurité, relié à un autre flacon identique servant à absorber l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution alcaline. Les flacons, le tube réactionnel et la colonne de chlorure de calcium servant à dessécher l'acide chlorhydrique sont reliés entre eux par des rodages normalisés. Le chauffage du four est réglé par un alternostat, et la température est maintenue à la valeur désirée ± 5°C au moyen d'une canne pyrométrique et d'un basculeur à mercure.

3°) Mode opératoire.

a) Chauffage à 175°C. Dix prises de Ni Cl_2,6 H_2O de 12 g chacune sont chauffées à 175° C dans un courant de gaz chlorhydrique de quelques bulles par seconde, pendant 6 h. comptées après la mise en température qui se fait en 80 minutes environ. La teneur en eau des échantillons ainsi obtenus est indiquée dans le tableau IV.

TABLEAU IV

prise N°	eau %	prise N°	eau %
1	5,2	6	4,3
2	4,2	7	5,1
3	4,8	8	4,7
4	4,2	9	4,8
5	4,7	10	4,2

La teneur moyenne est de 4,6 %. Cette teneur en eau est nettement inférieure à celle du bihydrate de 21,7 %, préparé par Bose et Khundkar. D'après ces auteurs, un chauffage supplémentaire des prises de chlorure de nickel hydraté de 6h. à 175°C doit être largement suffisant pour aboutir au chlorure de nickel anhy-

dre. L'expérience n'a pas confirmé cette conclusion. En effet, dix prises de $NiCl_2, 6\ H_2O$ de 12 g chacune sont chauffées dans les mêmes conditions que précédemment mais pendant 12 h. au lieu de 6. La teneur en eau des échantillons ainsi obtenus est indiquée dans le tableau V.

TABLEAU V

prise N°	eau %	prise N°	eau %
11	2,4	16	2
12	2,2	17	1,9
13	2,4	18	1,8
14	2,3	19	2,2
15	2,3	20	2

La teneur moyenne est de 2,1 %.

Même un chauffage à 175°C prolongé pendant 20 h. n'abaisse pas la teneur en eau à moins de 0,8 % en moyenne. Aussi avons-nous essayé d'opérer à des températures supérieures.

b) Chauffage à 250°. Un chauffage de 12 h. à 175°C, suivi d'un autre à 250°C pendant 8 h. conduit à des échantillons de chlorure de nickel dont la teneur en eau est donnée dans le tableau VI.

TABLEAU VI

prise N°	eau %	prise N°	eau %
21	0,40	26	0,48
22	0,38	27	0,47
23	0,46	28	0,42
24	0,45	29	0,50
25	0,45	30	0,49

La teneur moyenne est de 0,45 %.

c) Chauffage à 500°C. Pour réduire cette teneur en eau à moins de 0,2 % tout en évitant le plus possible une hydrolyse éventuelle il a été nécessaire d'effectuer le traitement thermique suivant : 6 h. à 175°C, 6 h. à 250°C et 8 h. à 500°C. Au cours du chauffage à 500° le fond du flacon de sécurité a été garni de chlorure de calcium fondu afin de favoriser l'élimination de l'humidité dégagée dans le tube réactionnel. Le taux de 0,2 %, qui est la moyenne de quatre résultats s'échelonnant entre 0,1 % et 0,25 %, doit être considéré comme une limite supérieure car il est déterminé à partir d'une quantité de réactif Fischer qui correspond à la limite de la précision de la méthode.

Il faut noter cependant que le sel déshydraté à 500°C accuse une certaine hydrolyse car il laisse, après dissolution dans l'alcool, un léger dépôt noir insoluble qui n'est pas gênant dans la préparation du méthylate de nickel, car il peut être éliminé par filtration ou par décantation.

Le chlorure de nickel anhydre est brun jaunâtre. A sa sortie du tube réactionnel il contient à l'état adsorbé une quantité plus ou moins importante d'acide chlorhydrique qui, en agissant sur le méthanol, entraînerait la formation d'eau. Aussi est-il débarrassé de ce gaz dans un dessiccateur sous vide en présence de chaux.

Dissolution du chlorure de nickel dans le méthanol

La littérature indique qu'un certain nombre d'auteurs rapportent avoir utilisé des solutions méthyliques de chlorure de nickel. Cependant aucun d'eux n'a mentionné la solubilité du chlorure de nickel anhydre dans le méthanol. Aussi avons-nous cherché à déterminer cette propriété.

Le chlorure de nickel anhydre se dissout très lentement dans le méthanol anhydre froid. Ainsi, une agitation continue pendant 24 h. est nécessaires pour préparer des solutions contenant une vingtaine de grammes par litre seulement. Même à l'ébul-

lition la dissolution n'est pas instantanée, et la préparation des solutions saturées nécessite plusieurs heures de chauffage à reflux. Cette durée est variable avec le degré de déshydratation du chlorure de nickel. Les solutions saturées de ce sel, préparées à partir du chlorure chauffé à 175°C, donc contenant 4,6 % d'eau, sont obtenues au bout d'une heure de chauffage à reflux seulement, alors que celles qui sont préparées à partir du chlorure chauffé à 500°C, donc contenant 0,2 % d'eau, nécessitent un chauffage à reflux pendant une douzaine d'heures environ. Cette influence de l'eau sur la solubilité du chlorure de nickel dans le méthanol est conforme aux idées admises sur la solvatation. Les solutions de chlorure de nickel dans le méthanol saturées à chaud sont vertes. Lorsqu'elles sont fraîchement obtenues le sel non dissous se trouve sous forme de poudre jaune. De telles solutions contiennent 294 g de chlorure de nickel par litre. Si ces solutions sont laissées quelques jours à la température ambiante et à l'abri de l'humidité de l'air la poudre jaune disparaît et laisse la place à des cristaux verts. De telles solutions contiennent 269 g de chlorure de nickel par litre seulement.

Nous avons déterminé de façon identique la solubilité du chlorure de nickel anhydre dans l'éthanol. Cette solubilité est de 179 g par litre lorsque le sel en équilibre avec la solution est sous forme de poudre jaune verdâtre et de 126 g par litre lorsque ce sel est sous forme de cristaux verts. Cette détermination est utile dans l'étude de la préparation de l'éthylate de nickel (chapitre V).

Dessiccation de l'azote gazeux

Ce réactif sert à l'étude de la préparation du méthylate de nickel à l'abri de l'air.

L'azote le plus pur livré par le commerce est destiné surtout à la filature du nylon. De ce fait, un soin particulier

est apporté pour que cet azote contienne le moins possible d'oxygène. Par contre, le soin est moindre pour le débarrasser de l'humidité. Le gaz est donné comme étant pur à 99,99 %. Il ne doit donc pas contenir plus de 100 mg d'eau par m3 au maximum. En réalité, les dosages que nous avons effectués indiquent une teneur en eau pouvant atteindre 700 mg/m3 et même davantage. Nous avons donc entrepris une étude sur les moyens de dessécher cet azote.

1°) Moyens chimiques

Les moyens chimiques qui ont été expérimentés en vue de la déshydratation de l'azote gazeux sont le chlorure de calcium, l'anhydride phosphorique et le méthylate de sodium en solution dans le méthanol. Ils sont utilisés en cinq combinaisons successives dont l'efficacité va en croissant. La première combinaison comprend une colonne de chlorure de calcium de 40 cm, la deuxième deux colonnes de ce chlorure, de 40 cm chacune. La troisième combinaison comprend ces deux mêmes colonnes suivies d'une colonne de 40 cm d'anhydride phosphorique. La quatrième diffère de la précédente par l'adjonction de deux barboteurs garnis de méthylate de sodium, la cinquième diffère de celle-ci par l'adjonction de deux barboteurs supplémentaires garnis du même desséchant. Ces combinaisons ont permis d'effectuer sur le même azote de départ cinq séries de cinq dosages chacune, chaque série étant réalisée sur de l'azote séché par une combinaison donnée. Les résultats de ces dosages sont donnés dans le tableau VII en mg d'eau par litre d'azote.

Ces résultats, tout en montrant l'inefficacité des moyens chimiques utilisés en vue d'un séchage total, permettent de conclure qu'il est possible avec ces moyens d'obtenir de l'azote gazeux contenant 40 mg d'eau par m3 soit à 32 p.p.m.

TABLEAU VII

azote non séché	N séché combin.1	N séché combin.2	N séché combin.3	N séché combin.4	N séché combin.5
0,7	0,48	0,31	0,09	0,07	0,05
0,7	0,45	0,31	0,09	0,08	0,05
0,68	0,52	0,34	0,10	0,07	0,04
0,69	0,47	0,28	0,11	0,08	0,04
0,73	0,45	0,29	0,12	0,08	0,04
moyenne 0,70	moyenne 0,47	moyenne 0,30	moyenne 0,10	moyenne 0,08	moyenne 0,04

2°) Moyens physiques

Les moyens chimiques décrits ci-dessus présentent un inconvénient qui explique leur inefficacité. Cet inconvénient réside dans le fait que l'azote débité, même s'il est dispersé par des plaques en verre fritté sous forme d'un grand nombre de très petites bulles, n'entre en contact avec le desséchant que par la surface extérieure, obligatoirement réduite, des bulles. Il s'ensuit que l'intérieur de ces bulles ne subit qu'à une très petite échelle l'action déshydratante des desséchants utilisés. Par contre, l'action du froid produit par un piège à oxygène liquide est plus efficace. En effet, si l'azote est débité assez lentement, ce qui est le cas pour un débit de 5 l/h., pour que la température qui règne à l'intérieur du piège soit la plus basse possible et que toute la masse de l'azote subisse rapidement l'action refroidissante du piège, l'eau contenue dans l'azote devrait être entièrement condensée. Ce point de vue a été confirmé par l'expérience. En effet, en faisant passer l'azote à raison de 5 l/h.dans une série de deux pièges à oxygène liquide une bande de givre de quelques centimètres de largeur est formée uniquement au voisinage de l'entrée du premier piège et nulle part ailleurs.

Tous les réactifs ainsi décrits dans ce chapitre sont préparés juste avant leur emploi afin d'éviter qu'ils ne prennent l'eau par un séjour prolongé dans les récipients où ils sont stockés.

CHAPITRE III

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA REACTION $Ni\ Cl_2 + CH_3\ ONa$

Considérations générales

Dans l'étude de la préparation du méthylate de nickel par l'interaction du chlorure de ce métal et du méthylate de sodium, trois réactions au moins doivent être envisagées:

$$Ni\ Cl_2 + Na\ O\ CH_3 \rightleftharpoons CH_3O\ Ni\ Cl + Na\ Cl \qquad (T)$$

$$CH_3O\ Ni\ Cl + Na\ O\ CH_3 \rightleftharpoons (CH_3O)_2\ Ni + Na\ Cl \qquad (U)$$

$$Ni\ Cl_2 + 2\ Na\ O\ CH_3 \rightleftharpoons (CH_3O)_2\ Ni + 2\ Na\ Cl \qquad (V)$$

Ce sont très probablement des réactions équilibrées comme la plupart de celles qui régissent la préparation des alcoolates métalliques par double décomposition.

Si, après avoir éliminé le chlorure de sodium formé et le chlorure de nickel n'ayant pas réagi, la substance obtenue contient du chlore, celui-ci serait dû à la formation du produit basique $CH_3O\ Ni\ Cl$ engendré par l'équilibre (T). L'élimination de ce composé basique, en vue de l'obtention du méthylate de nickel pur, est conditionnée par l'équilibre (U). La loi d'action de masse indique que la formation du méthylate de nickel pur est favorisée par l'accroissement de la concentration en méthylate de sodium et par l'élimination du chlorure de sodium au fur et à mesure de sa formation. Il est donc intéressant d'étudier séparément l'influence de ces deux facteurs sur la préparation du méthylate de nickel.

D'autre part, la plupart des auteurs ayant travaillé sur la préparation des alcoolates métalliques par double décomposition entre les chlorures des métaux et les alcoolates de sodium recommandent de chauffer le produit réactionnel à reflux afin de favoriser l'achèvement de la réaction. La température de ce traitement est fixée d'avance par le point d'ébullition de l'alcool utilisé, mais sa durée est variable suivant l'alcoolate étudié, d'où la nécessité de déterminer l'influence de cette durée sur la préparation du méthylate de nickel.

L'étude que German et Brandon ([71]) avaient faite sur l'interaction du chlorure de nickel et du méthylate de sodium a été réalisée dans le cadre d'un travail d'ensemble portant sur l'ionisation dans les solvants non aqueux. Au cours de cette étude ils ont fait agir des solutions de méthylate de sodium dans le méthanol sur du chlorure de nickel dissous dans le même solvant. Ils ont obtenu un composé basique titrant 41,1 % de nickel et 33,5 % de groupes méthoxyles au lieu de 48,6 % et 51,3 % respectivement pour le méthylate de nickel. Or l'addition du méthylate de sodium au chlorure de nickel a pour conséquence, au cours de la réaction, de maintenir ce dernier en présence d'un défaut de méthylate de sodium, ce qui favoriserait la formation du produit basique de l'équilibre (T). Aussi croyons-nous que les conditions opératoires dans lesquelles ces auteurs se sont placés sont défavorables à l'obtention du méthylate de nickel pur, et estimons qu'il est nécessaire de vérifier ce point de vue en étudiant l'influence de l'ordre d'addition des réactifs sur la préparation de ce composé.

Enfin il est intéressant d'étudier l'influence de la dilution des réactifs utilisés sur cette préparation.

Dans le but d'étudier les influences des différents facteurs envisagés précédemment nous avons procédé à la préparation d'un certain nombre d'échantillons dans des conditions opératoires variables.

Appareils utilisés

1°) Appareillage réactionnel

La réaction entre le chlorure de nickel et le méthylate de sodium est effectuée dans un ballon à trois tubulures. La première permet d'introduire un thermomètre pour contrôler la température du milieu, la deuxième est destinée à fixer une boule à brome et la troisième sert à adapter un réfrigérant droit . Ce réfrigérant, ainsi que la boule à brome, sont reliés à une colonne desséchante de chlorure de calcium. L'ouverture centrale du ballon est réservée au montage d'un agitateur mécanique muni d'un joint à mercure. Les bouchons utilisés aux quatre ouvertures sont en liège. Le ballon plonge dans un bac réfrigéré par de la glace fondante.

2°) Appareillage d'extraction

La séparation du chlorure de sodium formé et du chlorure de nickel n'ayant pas réagi des autres produits réactionnels insolubles est effectuée dans un appareil de Soxhlet admettant des cartouches d'extraction d'un volume total de 450 cm3 environ, de 58 mm de diamètre et 170 mm de hauteur. Les cartouches utilisées pour la préparation des divers échantillons étudiés dans ce chapitre sont en pâte de papier.

L'appareil Soxhlet utilisé était muni à sa partie inférieure d'un rodage conique N°4 qui permet de l'adapter sur le ballon M contenant le solvant (Fig.1, chapitre IV). Sous l'action du poids de l'appareil, auquel s'ajoute celui de la cartouche pleine et du réfrigérant, et à cause des variations de température, ce rodage se grippait souvent, aussi avons-nous jugé avantageux de le remplacer par un rodage sphérique qui supprime cet inconvénient.

Un soin particulier a été apporté à la dessiccation des différentes pièces composant les appareils utilisés. Ces pièces sont chauffées dans une étuve à 120°C pendant 48 h. en présence de

chlorure de calcium, puis laissées revenir à la température ambiante de façon progressive pour éviter toute condensation de vapeur d'eau sur leurs parois intérieures.

Mode opératoire

Les solutions de méthylate de sodium et de chlorure de nickel, préparées comme il est décrit au chapitre précédent, sont transvasées respectivement dans le ballon et dans la boule à brome, sauf dans la préparation de l'échantillon 10 où les réactifs ont été intervertis. Le chlorure de nickel est ajouté goutte à goutte au méthylate de sodium pendant 1h30 environ. Durant ce temps le milieu est constamment agité et sa température maintenue entre 5 et 8°C. La réfrigération du milieu réactionnel est nécessaire car la réaction est exothermique, et l'élévation de la température au cours de l'addition des réactifs risquerait d'entraîner la formation de réactions secondaires parasites comme pour les autres alcoolates métalliques et notamment ceux de titane. L'addition du chlorure de nickel au méthylate de sodium est accompagnée, dès le commencement, de la formation d'un précipité verdâtre. A la fin de la précipitation le milieu réactionnel est laissé au repos pour faciliter la décantation. Un dépôt blanc de chlorure de sodium surmonté d'un précipité vert se forme au fond du ballon. Dès le retour du milieu réactionnel à la température ambiante il est procédé au chauffage à reflux pendant le temps désiré au moyen d'une enveloppe chauffante. Ce dispositif permet d'obtenir un flux calorifique régulier et d'éviter ainsi toute décomposition du méthylate de nickel qui est particulièrement sensible à la température. Le milieu réactionnel est ensuite transvasé dans la cartouche d'extraction de l'appareil Soxhlet, et le précipité est soumis à l'extraction par le méthanol. Le chlorure de sodium formé et le chlorure de nickel n'ayant pas réagi passent en solution, contrairement au précipité vert qui reste insoluble. La substance décantée dans la cartouche est séchée à la température ambiante sous le vide produit par une pompe à palettes et

conduit à un composé vert clair finement divisé.

Résultats

Les caractéristiques des différents échantillons préparés sont résumées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Ech.N°	$NiCl_2$ g	CH_3OH cm3	CH_3ONa g	CH_3OH cm3	Chauffage	Chlore %
I	6	100	2,5	400	1h30	13
2	6	100	5	400	1h30	3
3	6	100	5,5	400	1h30	2,6
4	6	100	6	400	1h30	1,2
5	6	100	7,5	400	1h30	0,8
6	6	100	10	400	1h30	0,4
7	6	100	10	400	5h	0,25
8	6	100	30	400	5h	0,3
9	6	350	10	350	5h	0,3
10	6	350	10	350	30h	0,3

La première colonne indique l'ordre numérique des échantillons, la deuxième la quantité de chlorure de nickel utilisé, la troisième le volume de méthanol ayant servi à dissoudre le chlorure de nickel, la quatrième et la cinquième la quantité de méthylate de sodium utilisée et le volume de méthanol l'ayant dissoute. La sixième colonne indique la durée du chauffage à reflux du milieu réactionnel et la septième le pourcentage de chlore présent dans l'échantillon.

Discussion des résultats

La proportion de chlore dans les échantillons obtenus, servant comme critère d'achèvement de la réaction (U) dans le sens

de la formation du méthylate de nickel pur, est variable suivant les conditions dans lesquelles ces échantillons sont préparés. Cette proportion varie entre 0,25 et 13 %.

La présence de chlore pourrait être attribuée à une extraction incomplète du chlorure de nickel et du chlorure de sodium qui serait due à la formation de passages préférentiels à travers le produit dans la cartouche d'extraction. Cette interprétation de la présence du chlore ne doit pas être retenue. En effet, si l'échantillon qui le contient est placé dans un récipient fermé en présence de méthanol anhydre, et si le mélange est agité pendant un certain temps l'analyse ne décèle aucune trace d'ions chlorures solubles dans le méthanol, ce qui montre bien que le chlore existe dans la substance sous forme d'un composé insoluble.

1°) Influence de la concentration du méthylate de sodium

Les résultats du tableau précédent mettent nettement en évidence l'influence de la concentration du méthylate de sodium sur le déplacement de l'équilibre (U). En effet, l'échantillon 1 est préparé en employant des réactifs avec les quantités stoechiométriques de l'équation (T), qui favorise au maximum la formation du chlorométhylate de nickel. Il contient 13 % de chlore. L'échantillon 2 est préparé en employant les réactifs selon les quantités stoechiométriques définies par l'équation (V) et contient 3 % de chlore. Par contre, les échantillons de 3 à 6 sont préparés avec du méthylate de sodium en excès par rapport à ces quantités. Lorsque cet excès croît de 0 à 10, 20, 50 et 100 % la teneur en chlore des échantillons correspondants diminue respectivement de 3 à 2,6 , 1,2 , 0,8 et 0,4 %. Cependant l'échantillon 8 montre l'inefficacité de l'augmentation de l'excès au delà de 100 % sur l'abaissement de la teneur en chlore au-dessous de 0,4 %. En effet, cet échantillon, préparé avec un excès de 500 % en méthylate de sodium contient encore 0,3 % de chlore. Mais l'abaissement de 0,4 % à 0,3 % de la teneur en chlore est dû, non pas à l'augmen-

tation de l'excès comme il pourrait sembler d'abord, mais à la prolongation de la durée du chauffage à reflux, ainsi qu'il sera montré au paragraphe suivant.

2°) Influence de la durée du chauffage à reflux

La comparaison des échantillons 6 et 7, préparés dans les mêmes conditions, sauf en ce qui concerne la durée du chauffage à reflux, permet de faire ressortir l'influence de cette durée. En effet, l'échantillon 6 est préparé par un chauffage de 1h30 et contient 0,4 % de chlore, alors que l'échantillon 7 est préparé par un chauffage de 5 h. et ne contient que 0,25 % de chlore. Cette conclusion est confirmée par l'examen des échantillons 8 et 9 qui sont préparés avec un chauffage de 5 h. et contiennent 0,3 % de chlore seulement. Cependant l'échantillon 10, préparé avec un chauffage à reflux de 30 h., montre que la prolongation de la durée de ce chauffage au delà de 5 h. n'a aucune action complémentaire sur l'abaissement de la teneur en chlore au-dessous de 0,3 %.

3°) Influence de la dilution des réactifs

Les dilutions à 100 cm3 des solutions de chlorure de nickel et à 400 cm3 de celles de méthylate de sodium ont été fixées arbitrairement, le volume total de 500 cm3 étant choisi parce qu'il correspond approximativement au volume des cartouches d'extraction utilisées dans le Soxhlet. Afin de déterminer l'influence de la dilution des réactifs l'échantillon 9 a été préparé avec des solutions formant un volume total de 700 cm3. Sa teneur en chlore de 0,3 % montre que la dilution des réactifs n'exerce aucune influence sensible sur la réduction de cette teneur et, par suite, sur l'obtention du méthylate de nickel pur. L'échantillon 10 confirme cette conclusion. Cependant la dilution des réactifs a une influence indirecte sur l'obtention du méthylate. En effet, comme le méthanol utilisé dans les préparations contient toujours

une petite quantité d'eau qui altère le méthylate de nickel par hydrolyse il importe de réduire au minimum la quantité de méthanol. La détermination de ce minimum est limitée par la nature du précipité formé, qui est relativement volumineux et nécessite un certain volume de méthanol indispensable pour conférer au milieu réactionnel une fluidité suffisante pour le chauffage à reflux et le transvasement de ce milieu.

4°) Influence de l'ordre d'addition des réactifs

Afin d'étudier cette influence l'échantillon 10 a été préparé en ajoutant la solution de méthylate de sodium à celle de chlorure de nickel de la même façon que dans l'expérience de German et Brandon ([71]). La comparaison de cet échantillon à l'échantillon 9 montre que l'ordre d'addition des réactifs n'a pas d'influence sensible sur la teneur en chlore des substances obtenues puisque celles-ci possèdent toutes les deux une teneur identique, soit 0,3 %. Cependant l'échantillon 10 a un aspect vitreux et une couleur vert bouteille contrairement aux autres qui se présentent sous la forme d'une poudre fine vert clair. Il en résulte que la formation du composé basique obtenu par les auteurs précédemment cités n'est pas due à l'ordre d'addition des réactifs, mais au fait que la réaction qu'ils ont réalisée a été effectuée dans des conditions différentes de celles énoncées dans les paragraphes précédents et de celles qui seront étudiées au chapitre IV. Celles-ci se rapportent à la nature de l'atmosphère dans laquelle le méthylate de nickel est préparé et à l'action de l'humidité ambiante intervenant au cours des transvasements des réactifs.

5°) Influence du chlorure de sodium sur l'équilibre (U)

Lors de l'addition du chlorure de nickel au méthylate de sodium ainsi que pendant le chauffage à reflux du milieu réactionnel la présence du chlorure de sodium parmi les produits

formés agit en favorisant le déplacement de l'équilibre (U) dans le sens de la formation du composé chloré. Pour mettre en évidence cette éventualité le précipité vert ayant subi l'extraction au Soxhlet et contenant 0,3 % de chlore est remis en présence d'un grand excès de méthylate de sodium, et chauffé à reflux pendant 5 h. Une quantité importante de chlore passe ainsi en solution sous la forme de chlorure de sodium. Toutefois, le précipité ainsi traité, après l'extraction au Soxhlet du chlorure de sodium formé, contient encore du chlore dans la proportion de 0,1 % environ. Soumis de nouveau, mais pendant 20 h., à un traitement analogue au précédent, il libère encore du chlorure de sodium. Après l'élimination de celui-ci et le séchage du produit restant le composé obtenu ne contient du chlore qu'à l'état de traces. Il en résulte que le déplacement de l'équilibre (U) en faveur de la formation du méthylate de nickel dépourvu de composé chloré est possible lorsque le chlorure de sodium formé est éliminé au fur et à mesure de sa formation.

Il faut noter cependant que le déplacement d'équilibre par ce processus est rendu difficile par le fait qu'il implique une réaction d'interface entre une phase solide constituée par le précipité vert et une phase liquide constituée par la solution de méthylate de sodium. De plus, la valeur pratique de cette méthode pour l'obtention du méthylate de nickel dépourvu de chlore est aléatoire car un tel traitement est la cause d'une altération partielle inévitable de la substance au cours des différentes manipulations nécessaires pour réaliser les traitements successifs par le méthylate de sodium.

Il résulte de cette étude préliminaire que la préparation du méthylate de nickel dépourvu de chlore est régie par les réactions équilibrées (T), (U) et (V). L'emploi d'excès croissants de méthylate de sodium par rapport à la quantité stoechiométrique définie par l'équation (V), et le chauffage à reflux du milieu réactionnel ainsi que l'élimination du chlorure de sodium au fur et à mesure de sa formation favorisent l'élimination du chlore

dans les préparations obtenues. Du point de vue pratique il semble qu'un excès de méthylate de sodium de 100 % et une durée de chauffage à reflux de 5 h. sont des conditions opératoires suffisantes pour que la teneur en chlore des substances préparées ne dépasse pas 0,3 %.

Application pratique

Dans les conditions pratiques ainsi définies un échantillon a été préparé à partir de solutions de 20 g de chlorure de nickel dans 500 cm3 de méthanol et de 17 g de sodium dans le même volume d'alcool. L'analyse élémentaire et fonctionnelle de cette substance a conduit aux résultats suivants:

Analyse élémentaire		Analyse fonctionnelle	
47,2 %	Ni	47,2 %	Ni
11,96 %	C	22,91 %	CH_3O^-
3,82 %	H	10,59 %	$HCOO^-$
36,8 %	O	18,53 %	OH^-
0,22 %	Cl	0,22 %	Cl
100,00		99,45	

Comme le méthylate de nickel ne contient que 48,6 % de nickel et 51,3 % de groupes méthoxyles exclusivement la préparation du méthylate pur est conditionnée par l'élimination des groupes formiates et hydroxyles.

CHAPITRE IV

A- ELIMINATION DES GROUPES FORMIATES ET HYDROXYLES

Le premier échantillon de méthylate de nickel préparé dans les conditions opératoires définies au chapitre précédent accuse une teneur de 10,59 % en groupes formiates et de 18,53 % en groupes hydroxyles. La présence de ces groupes altère le méthylate de nickel dans une large proportion car ce produit contient seulement 22,91 % de groupes méthoxyles au lieu de 51,3 % qui est la valeur théorique. Il est donc indispensable, pour obtenir le méthylate de nickel pur, de déterminer les causes de la formation de ces groupes étrangers puis de procéder à l'élimination de ces causes.

Origine des groupes hydroxyles.

La présence de ces groupes est due à l'action hydrolysante de l'eau dont l'apport peut être attribué à trois sources principales:

1°) les quantités minima d'eau dont la présence est inévitable dans les différents réactifs préparés selon les méthodes précédemment décrites.

2°) certains accessoires utilisés au cours des diverses opérations de la préparation du méthylate de nickel. Ces accessoires sont les bouchons en liège et les cartouches d'extraction en pâte de papier.

3°) l'humidité ambiante intervenant pendant les manipula-

tions et les transvasements des réactifs et des produits de la réaction.

Recherche systématique des groupes formiates

La formation de ces groupes est due surtout à l'action oxydante de l'oxygène de l'air. Comme cette action peut se manifester au cours des différentes opérations conduisant au méthylate de nickel il importe de déterminer l'étape où se forment ces groupes. Pour cela une recherche systématique des groupes formiates est indispensable.

1°) Dans le méthanol. Dans le traité de chimie organique, Grignard ([75]) rapporte que l'oxydation du méthanol en aldéhyde est réalisée par l'air atmosphérique dès la température ordinaire mais avec une extrême lenteur, et qu'il est difficile de conserver du méthanol ne contenant pas des traces de méthanal. Comme ce composé peut engendrer facilement des groupes formiates nous avons cherché à déterminer si l'alcool utilisé apporte de tels groupes. Cette recherche a été effectuée sur le méthanol livré par le commerce ainsi que sur celui qui est obtenu par distillation sur le méthylate d'aluminium. Aucun précipité ne se formant avec le chlorure mercurique, il apparaît que le méthanol utilisé est dépourvu de groupes formiates.

2°) Dans les solutions de chlorure de nickel. Le chlorure de nickel en suspension ou en solution dans le méthanol pourrait favoriser la formation de groupes formiates dans cet alcool. Mais l'action du chlorure mercurique n'ayant conduit à aucune précipitation de chlorure mercureux les solutions de chlorure de nickel n'apportent donc pas de groupes formiates.

3°) Dans les solutions de méthylate de sodium. De même le méthylate de sodium en solution dans le méthanol pourrait favoriser la formation des groupes formiates dans cet alcool, mais l'essai au chlorure mercurique fut aussi négatif que pour les solutions du chlorure de nickel.

4°) Dans les produits de l'interaction du chlorure de nickel et du méthylate de sodium. Dans la recherche des groupes formiates dans ces produits il faut faire une distinction entre le précipité formé et la solution surnageante. La recherche des groupes formiates sur la solution acidifiée par l'acide acétique a été négative. Par contre, le précipité, dissous dans l'acide acétique conduit, sous l'action du chlorure mercurique, à la formation de chlorure mercureux. Cette identification des groupes formiates dans le produit solide de la réaction entre le chlorure de nickel et le méthylate de sodium est confirmée par les réactions avec le chlorure d'or et le nitrate d'argent qui conduisent respectivement à la précipitation d'or et d'argent métalliques. Il est donc permis de conclure que l'action oxydante de l'air joue sur le méthylate de nickel même et non pas sur les réactifs utilisés pour sa préparation.

Les causes d'hydrolyse et d'oxydation du méthylate de nickel étant définies il importe d'étudier leurs influences respectives. Dans ce but un certain nombre d'échantillons ont été préparés dans différentes conditions opératoires.

Résultats de l'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de ces échantillons a été effectuée par les méthodes décrites au chapitre I. Les résultats sont résumés dans le Tableau IX.

Discussion des résultats

Les échantillons sont classés suivant l'ordre de leur obtention, qui correspond à l'ordre des améliorations progressives des conditions opératoires. L'échantillon 1 est préparé suivant les conditions définies au chapitre précédent. L'échantillon 2 est obtenu à l'abri de l'air, dans un courant d'azote, en utilisant comme pour l'échantillon 1, des bouchons de liège et des cartouches

TABLEAU IX

Ech.N°	Ni %	C %	H %	Cl %	O %
1	47,2	11,96	3,82	0,22	36,8
2	50,8	11,83	3,38	2,9	31,09
3	48,5	14,3	4,4	2,9	29,9
4	45,5	15,37	4,6	2,3	32,23
5	49,6	15,21	4,41	3	27,78
6	49,15	15,43	4,52	2,23	28,67
7	49,7	14,64	4,82	2,15	28,69
8	48,5	17,54	4,46	5	24,5
9	48,7	17,42	4,41	5	24,47
10	48,4	17,58	4,48	4,8	24,74

en pâte de papier. Les échantillons 3 et 4 sont préparés comme le précédent, mais en remplaçant le liège et la pâte de papier par des rodages en verre et par de l'alumine poreuse respectivement. Dans la préparation de l'échantillon 5 le courant d'azote est remplacé par une atmosphère confinée de ce gaz, les autres paramètres étant identiques à ceux des échantillons 3 et 4. L'amélioration essentielle apportée à la préparation des échantillons de 6 à 10, par rapport à l'échantillon 5, réside dans le fait qu'ils sont réalisés dans un appareil supprimant les transvasements à l'air. La première caractéristique qui se dégage de ce tableau est l'accroissement de la teneur en carbone de 11,83 à 17,58 % . Un tel accroissement correspond à un rapprochement graduel des conditions idéales requises pour la préparation du méthylate de nickel, et rend surtout compte de la diminution de l'hydrolyse des échantillons, puisque cette hydrolyse se fait aux dépens du carbone. Cet accroissement du taux de carbone jusqu'à un plafond avoisinant 17,6 va de pair avec la diminution du taux d'oxygène jusqu'à un minimum qui correspond à 24,47. La deuxième caractéris-

tique de ce tableau est que, l'échantillon 3 à part, dont la teneur en nickel peut être attribuée à des coïncidences fortuites, les échantillons dont la teneur en nickel se rapproche le plus de la valeur théorique de 48,6 sont ceux où le taux de carbone est maximum. Ceci semble confirmer les conclusions tirées de la première caractéristique dégagée ci-dessus. La troisième caractéristique est relative à la variation de la teneur en chlore. Cette question est évoquée au paragraphe suivant.

Résultats de l'analyse fonctionnelle

Bien plus que l'analyse élémentaire c'est l'analyse fonctionnelle des échantillons préparés qui permet de dégager les influences respectives des divers facteurs mentionnés précédemment et régissant la préparation du méthylate de nickel. Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans le tableau X. Pour permettre des comparaisons plus faciles nous avons reproduit dans ce tableau les teneurs en chlore et en nickel des échantillons préparés.

TABLEAU X

Ech.N°	$HCOO^-$ %	OH^- %	CH_3O^- %	Cl %	Ni %	Bilan %
1	10,59	18,53	22,91	0,22	47,2	99,45
2	2,39	15,19	28,6	2,9	50,8	99,88
3	1,6	10,9	35,84	2,9	48,5	99,74
4	8,6	9,2	33,8	2,3	45,5	99,40
5	2,5	7	37,57	3	49,6	99,67
6	1,83	7,9	38,6	2,23	49,15	99,71
7	0,5	9,56	37,48	2,15	49,7	99,39
8	0,3	1,06	45,1	5	48,5	99,96
9	0,2	1,25	44,86	5	48,7	100
10	0,3	1,28	45,2	4,8	48,4	99,98

Discussion des résultats

1°) Influence de l'air

Comme les groupes formiates proviennent de l'oxydation des groupes méthoxyles par l'oxygène de l'air il a été décidé de mener toutes les opérations conduisant au méthylate de nickel dans une atmosphère d'azote. Cette atmosphère a été assurée par de l'azote déshydraté par les moyens chimiques décrits au chapitre II. L'appareil réactionnel et l'appareil à extraction utilisés sont ceux qui ont déjà été décrits au chapitre III. Cependant, afin de pouvoir balayer ces appareils efficacement par l'azote il a fallu apporter quelques modifications. Ainsi, le ballon réactionnel, de même que celui auquel s'adapte l'appareil Soxhlet ont été munis chacun d'un tube de 5 mm de diamètre intérieur, qui traverse la paroi du ballon et descend jusqu'au fond (Fig. 1 , chapitre IV). Ces tubes, dont l'extrémité extérieure se termine par un robinet, permettent l'introduction de l'azote dans l'appareil. D'autre part, la partie latérale du Soxhlet est muni d'un robinet à deux voies permettant de fermer cette partie et de faciliter ainsi le balayage du reste de l'appareil. Le siphon du Soxhlet porte à sa partie inférieure un robinet plat à trois voies qui a trois fonctions différentes. Tout d'abord il permet la circulation normale des fluides à travers le siphon, ensuite il ferme le circuit du siphon et facilite ainsi le balayage de la partie latérale du Soxhlet, et enfin, sans ouvrir l'appareil afin d'éviter les entrées d'air, il permet de recueillir une portion de l'alcool d'extraction pour suivre l'élimination du chlorure de sodium au moyen du nitrate d'argent.

La comparaison des teneurs en groupes formiates des échantillons 1 et 2 met nettement en évidence l'avantage et l'intérêt de préparer le méthylate de nickel à l'abri de l'oxygène de l'air dans une atmosphère d'azote le plus pur possible. En effet, le premier a été préparé dans l'air et le second dans une atmosphère d'azote, les autres conditions restant identiques . La teneur

en groupes formiates passe de 10,59 à 2,39 %, soit une diminution de 8,2 %. Parallèlement les teneurs en groupes méthoxyles des mêmes échantillons passent de 22,91 à 28,6 %, soit une augmentation de 5,69 %. En mettant à part le résultat obtenu pour l'échantillon 4 et qui peut être attribué à des erreurs grossières, l'examen des teneurs en groupes formiates des sept autres échantillons, préparés tous dans une atmosphère d'azote, confirme la conclusion précédente, puisque ces teneurs sont passées de 2,5 à 1,83 , 1,6 , 0,5 , 0,3 , 0,2 et à 0,3 %. Les quatre derniers résultats sont déterminés à partir d'un volume de solution permanganique $^{N}/_{10}$ de quelques dixièmes de centimètre cube, ce qui correspond à la limite de la précision de la méthode de dosage des groupes formiates. Ainsi il est permis de conclure qu'en réalisant les différentes opérations dans une atmosphère parfaitement débarrassée d'oxygène il est possible d'obtenir du méthylate de nickel dépourvu de groupes formiates. Dans le but de confirmer la conclusion du deuxième paragraphe de ce chapitre, selon laquelle ces groupes se forment sur le méthylate de nickel solide l'expérience suivante a été réalisée. Un échantillon de ce composé a été précipité à l'abri de l'air. La recherche des groupes formiates dans ce précipité fut négative. Par contre, après le passage d'un courant d'air à travers ce précipité des groupes formiates y ont été mis en évidence.

2°) Influence du liège et de la pâte de papier

Il est bien connu que les bouchons de liège vendus dans le commerce contiennent des quantités plus ou moins importantes, selon leur provenance, de produits solubles dans l'eau et les solvants organiques. Il en est de même de la cellulose et plus particulièrement de la pâte de papier qui constitue les cartouches d'extraction utilisées dans l'appareil Soxhlet. Parmi ces produits solubles il y a l'eau, et le chauffage prolongé de ces bouchons et de ces cartouches dans une étuve à 120-130°C est un moyen peu efficace pour les déshydrater entièrement. Comme ces accessoires

sont en contact permanent avec le méthanol qui distille, l'humidité contenue risque de passer dans cet alcool et produire ainsi l'hydrolyse partielle du méthylate de nickel. Afin d'étudier cette éventualité l'échantillon 3 a été préparé dans les mêmes conditions opératoires que l'échantillon 2 sauf en ce qui concerne les bouchons de liège et la cartouche en pâte de papier qui ont été éliminés. Les bouchons furent remplacés par l'emploi de rodages coniques normalisés. Comme, auparavant, l'agitateur mécanique était fixé au ballon réactionnel au moyen d'un gros bouchon de liège, l'agitation du milieu réactionnel fut alors assurée par le courant d'azote utilisé pour effectuer les opérations dans une atmosphère inerte. La cartouche en pâte de papier fut remplacée par une autre en alumine poreuse fournie par la Société Griffin et George. De telles cartouches peuvent être chauffées à des températures bien plus élevées que la pâte de papier, ce qui permet de les déshydrater plus efficacement. Les échantillons 1 et 2, préparés en utilisant le liège et la pâte de papier contiennent respectivement 18,53 % et 15,19 % de groupes hydroxyles, alors que l'échantillon 3, préparé en l'absence de ces accessoires, n'en contient que 10,9 % seulement. Cette comparaison met nettement en évidence l'influence des accessoires utilisés dans la préparation du méthylate de nickel sur l'altération de celui-ci. L'examen des teneurs en groupes hydroxyles des échantillons 4 à 10, préparés tous dans des appareils entièrement en verre et en utilisant des cartouches en alumine, confirme la conclusion relative à cette influence, puisque leur teneur en groupes hydroxyles passe de 10,9 % à 1 % seulement. La teneur de 9,56 % pour l'échantillon 7, anormalement élevée, peut être attribuée à une erreur grossière de manipulation.

D'autre part, la cartouche en pâte de papier peut entraîner la formation de groupes formiates dans les échantillons préparés. En effet, une telle cartouche fraîche, introduite dans un appareil Soxhlet, a été soumise pendant 24 h. à une extraction par le méthanol. L'analyse a révélé que cet alcool donne avec le

chlorure mercurique un précipité de chlorure mercureux indiquant la présence de produits réducteurs. Cette constatation fournit un argument supplémentaire en faveur de la suppression des cartouches en pâte de papier.

3°) Influence de l'azote

Les échantillons 3 et 4 ont été préparés dans une atmosphère d'azote assurée par un courant de ce gaz traversant l'appareillage en permanence. L'azote utilisé a été séché par les moyens chimiques déjà décrits et non par les moyens physiques qui se sont révélés plus efficaces. Ce choix a été dicté par le fait que la préparation complète du méthylate de nickel, depuis la préparation des réactifs jusqu'à l'obtention du produit final, dure souvent de deux à trois semaines, et qu'il est difficile, du point de vue pratique, d'assurer un approvisionnement continu en oxygène liquide pour le piège. Pendant ce temps, surtout au cours de l'extraction du chlorure de sodium, qui est l'opération la plus longue, une quantité importante d'azote est ainsi utilisée. Comme ce gaz est en contact permanent avec le méthanol à l'état liquide et à l'état de vapeur, il risque de communiquer son humidité résiduelle à l'alcool et altérer, par ce fait, le méthylate de nickel préparé. Afin d'étudier l'influence d'une telle possibilité, dans la préparation de l'échantillon 5, le courant d'azote a été supprimé et remplacé par une atmosphère confinée de ce gaz. Cette atmosphère est réalisée en maintenant dans l'appareillage une pression d'azote supérieure de quelques mm.de mercure à la pression atmosphérique, au moyen d'un dispositif composé d'un flacon d'un litre garni à moitié de méthanol anhydre et dans lequel plonge une boule à brome de 500 cm3 à laquelle est adapté un tube en T relié d'une part au réservoir d'azote et d'autre part à l'appareil utilisé (Fig. 1).

La teneur en groupes hydroxyles de l'échantillon 4, préparé dans un courant d'azote, est de 9,2 % alors que cette teneur est de 7 % seulement dans l'échantillon 5 préparé dans une

atmosphère confinée de ce gaz, les autres conditions étant identiques par ailleurs. Cette comparaison met en évidence la part de l'azote dans l'hydrolyse partielle du méthylate de nickel et milite en faveur de la suppression du courant de ce gaz et de son remplacement par l'atmosphère sèche confinée. D'ailleurs, ce remplacement a d'autres avantages d'ordre pratique, mineurs certes, mais commodes. En effet, le tube qui plonge au fond du ballon sur lequel s'adapte le Soxhlet, et qui sert à amener l'azote baigne dans une solution bouillante de chlorure de sodium dans le méthanol. Lorsque cette solution se sature le tube devient le siège d'un dépôt de chlorure de sodium qui finit au bout d'un certain temps par l'obstruer arrêtant ainsi le courant d'azote. D'autre part, l'opération dans un courant d'azote nécessite la présence à la sortie du réfrigérant d'un tube de chlorure de calcium qui est traversé par de l'azote chargé en méthanol. Cet alcool réagit avec le desséchant et forme un composé qui obstrue le tube et empêche l'azote de sortir. Comme l'extraction du chlorure de sodium se fait en continu pendant une dizaine de jours la surveillance devient difficile. L'emploi de l'atmosphère confinée d'azote supprime ces deux inconvénients à la fois.

4°) Influence de l'humidité ambiante

Dans la préparation des échantillons 1,2,3,4 et 5 suivant le mode opératoire initial décrit au chapitre III et amélioré progressivement en tenant compte des différentes conclusions exposées aux paragraphes précédents, les réactifs utilisés, ainsi que les produits réactionnels, subissent un certain nombre de manipulations et de transvasements à l'air. Au cours de ces opérations élémentaires l'oxygène et l'humidité de l'air interviennent pour une certaine part dans l'altération du méthylate de nickel par formation de groupes hydroxyles et formiates. Il importe donc de déterminer l'importance de cette altération. Dans ce but il a été conçu un appareillage et un mode opératoire qui permettent d'obtenir le méthylate de nickel d'une façon semi-continue, tout en

évitant le contact de l'air ambiant. Les transvasements ordinaires sont remplacés par des siphonnages successifs réalisés au moyen d'une surpression d'azote.

a) Appareillage. Il comprend l'appareil qui sert à la préparation du méthanol anhydre et qui a été décrit au chapitre II. A la suite de cet appareil se trouve un système de dérivations (Fig. 1) muni d'un robinet plat à trois voies permettant de recueillir l'alcool distillé soit dans le ballon F soit dans le ballon G. Le ballon F sert de réservoir pour stocker le méthanol fraîchement distillé nécessaire à la préparation des solutions de méthylate de sodium. C'est un ballon de deux litres muni de deux tubulures latérales N°2 et d'une ouverture centrale N°4 où s'adapte le système de dérivations précédemment mentionné. La première de ces tubulures sert à introduire l'azote nécessaire à la production d'une légère surpression au-dessus de l'alcool, la deuxième permet d'adapter un tube H qui plonge au fond du ballon et dont l'extrémité extérieure se termine par un rodage sphérique N°5/12. Le ballon G sert à préparer les solutions de chlorure de nickel. C'est un ballon d'un litre ayant une ouverture centrale N°4 où s'adapte un réfrigérant à boules, et trois tubulures latérales N°2. La première de ces tubulures sert à recueillir dans le ballon l'alcool fraîchement distillé, la deuxième à introduire le chlorure de nickel anhydre et la troisième à adapter un tube I analogue à H. Le ballon J sert à préparer les solutions de méthylate de sodium. Il est analogue au ballon G et n'en diffère que par le robinet à écoulement rapide fixé au fond du ballon. L'une des trois tubulures latérales de ce ballon permet d'introduire le sodium métallique. Le ballon K est utilisé comme récipient réactionnel. C'est un ballon de deux litres analogue au ballon G. Les trois tubulures latérales qu'il possède permettent l'introduction des solutions de méthylate de sodium et de chlorure de nickel, et l'adaptation d'un tube L analogue à H. Au ballon M s'adapte l'appareil de Soxhlet. Comme il a été mentionné au début de ce chapitre le ballon M est doté d'un tube à robinet servant à

la circulation de l'azote, et le Soxhlet est muni de deux robinets l'un sur le tube latéral et l'autre sur le siphon. De plus, la pièce qui sert de raccord entre le réfrigérant et le Soxhlet est dotée d'un tube de 5 mm. de diamètre dont la partie intérieure aboutit au-dessus de la cartouche d'extraction et dont la partie extérieure se termine par un robinet et un rodage sphérique N° 5/12. La sortie du réfrigérant raccordé au Soxhlet, ainsi que les réfrigérants surmontant les ballons G, J et K sont reliés chacun à un dispositif assurant l'établissement d'une atmosphère confinée d'azote. Le dispositif est représenté sur la fig. 1 uniquement à la suite du Soxhlet. Le ballon F est relié au ballon J par l'intermédiaire d'un tube N ayant en son milieu un robinet et muni à ses extrémités de deux rodages sphériques N°5/12. Les ballons G et J sont reliés au ballon K par les tubes P et Q respectivement. Quant au ballon K il est relié au Soxhlet par l'intermédiaire du tube R. Toutes les ouvertures existant dans les différentes parties de l'appareillage sont en rodages normalisés et peuvent être éventuellement fermées par des bouchons émeri hermétiques. Cet appareillage a été conçu d'une façon qui lui assure une grande souplesse et qui permet de remonter et de démonter les diverses pièces qui le constituent au fur et à mesure des besoins.

b) Mode opératoire. L'appareillage est tout d'abord purgé soigneusement de l'air qu'il contient par un courant lent d'azote aussi pur que possible, déshydraté par les moyens chimiques déjà décrits. Les robinets et les ouvertures qui sont placés dans les différentes parties de l'appareillage facilitent la réalisation de cette opération délicate.

A ce moment, 700 cm3 de méthanol anhydre sont recueillis dans le ballon F. 200 cm3 sont retirés par siphonnage dans le ballon J contenant la quantité de sodium métallique désirée, préalablement introduite. La réaction du sodium avec l'alcool est maintenue pendant le temps nécessaire pour que la couche extérieure du sodium soit entièrement attaquée. Après cette attaque super-

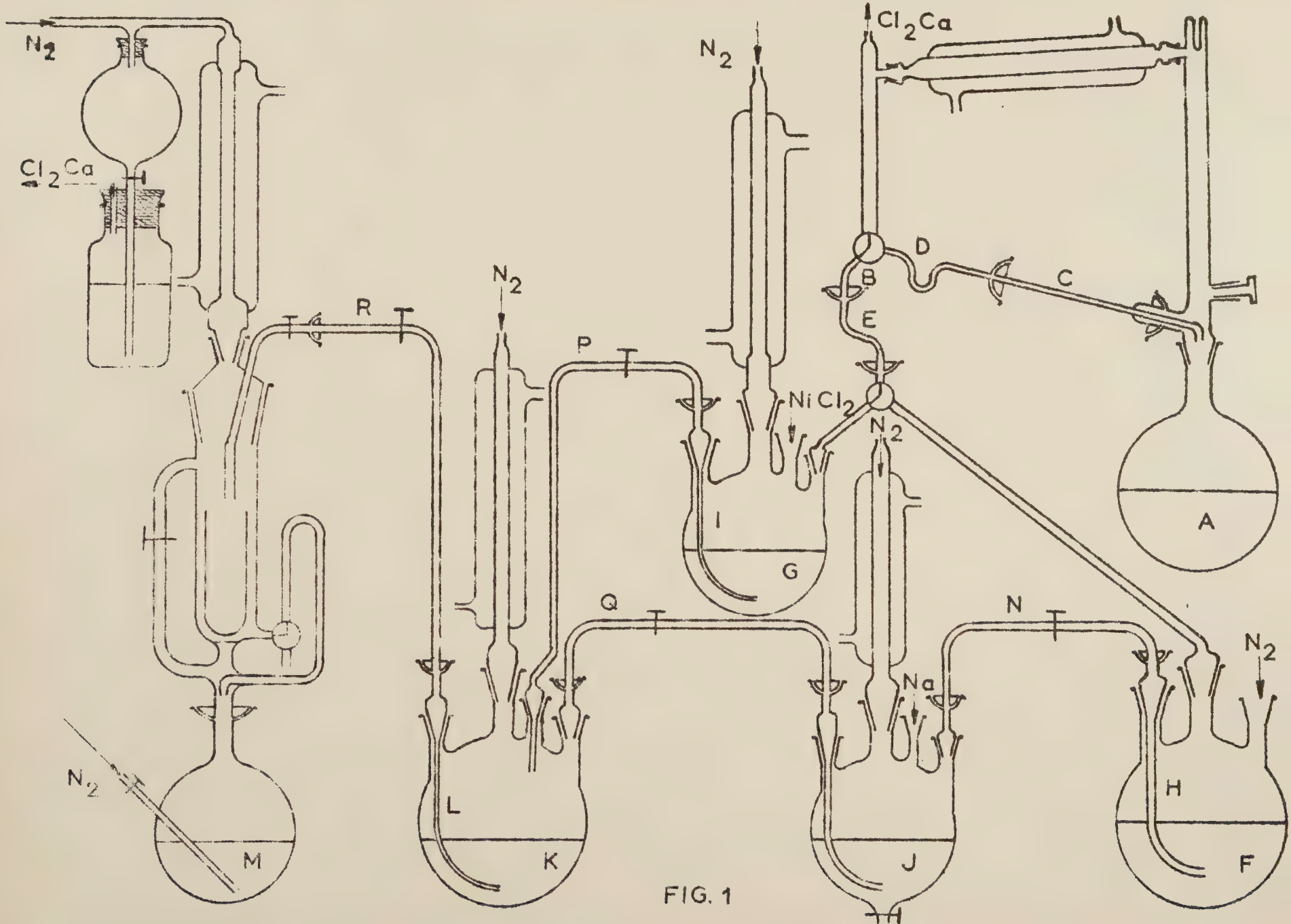


FIG. 1

ficielle le méthylate de sodium impur formé est évacué, et 500 cm3 de méthanol, qui restent encore dans le ballon F, sont siphonnés dans le ballon J pour réagir sur le sodium décapé et former ainsi une solution pure de méthylate de sodium dans le méthanol. Cette solution est ensuite siphonnée dans le ballon réactionnel K où elle est conservée. Immédiatement après, 500 cm3 de méthanol anhydre sont distillés et recueillis dans le ballon G où le chlorure de nickel anhydre a été préalablement introduit. Un chauffage à reflux maintenu pendant quelques heures permet d'obtenir une solution de chlorure de nickel dans le méthanol, l'oxyde noir formé par hydrolyse au cours de la préparation du sel anhydre à 500° se déposant au fond du ballon. Cette solution est siphonnée dans le ballon K, le robinet adapté au tube P permettant de régler le siphonnage pour que le chlorure de nickel soit additionné goutte à goutte au méthylate de sodium. Pendant cette addition le milieu réactionnel, réfrigéré par un bac de glace fondante, est brassée au moyen d'un agitateur magnétique installé sous le ballon réactionnel. Les produits de la réaction sont chauffés à reflux pendant 5 h. et sont ensuite siphonnés dans le Soxhlet où ils subissent l'extraction par le méthanol dans une cartouche en alumine, sous une atmosphère confinée d'azote. Ce siphonnage est relativement aisé car le méthylate de nickel formé se maintient pendant longtemps en suspension. Le produit restant dans la cartouche est séché sous vide comme précédemment et le composé obtenu est manipulé à l'abri de l'air dans une boîte à gants à atmosphère d'azote.

c) Discussion des résultats. Les échantillons 6,7,8,9 et 10 des tableaux IX et X ont été préparés dans les conditions ainsi définies. La teneur en groupes hydroxyles de ces échantillons a pu être réduite à 1,06 % et la teneur en groupes formiates à 0,2 % seulement, de sorte qu'il est permis de conclure qu'en supprimant les transvasements à l'air des réactifs et des produits réactionnels il est possible de préparer du méthylate de nickel pratiquement dépourvu de groupes formiates et ne contenant

que 1 % environ de groupes hydroxyles. Parallèlement à la diminution de ces groupes étrangers la teneur en groupes méthoxyles a augmenté jusqu'à 45,2 %, se rapprochant ainsi de la valeur théorique de 51,3 %.

Discussion à propos du chlore.

Parallèlement à la diminution de la teneur en groupes formiates des échantillons de méthylate de nickel préparés à l'abri de l'air le taux de chlore dans ces échantillons a augmenté de 2,15 % à 5 %, alors que pour les échantillons préparés à l'air ce taux a pu être réduit au voisinage de 0,3 %. Ceci semble indiquer que les manipulations en l'absence d'air, tous les autres paramètres demeurant inchangés, accroissent la teneur en chlorométhylate de nickel des échantillons préparés. Comme il a été montré précédemment le chlore ainsi présent peut être éliminé par déplacements successifs d'équilibre, mais cette méthode conduit par la même occasion à une hydrolyse partielle du méthylate de nickel, inévitable au cours des divers traitements au méthylate de sodium.

Interprétation des écarts.

D'autre part, le chlore se formant aux dépens de groupes méthoxyles, les taux de 5 %, 5 % et 4,8 % de cet élément dans les échantillons 8, 9 et 10 équivalent respectivement à 4,36 % , 4,36 % et 4,2 % de ces groupes. De même, les teneurs de 1,06 %, de 1,25 % et de 1,28 % en groupes hydroxyles des mêmes échantillons équivalent à 1,93 %, 2,27 % et 2,33 % de groupes méthoxyles respectivement. Les teneurs en groupes formiates équivalent à 0,21 %, 0,14 % et 0,21 % de groupes méthoxyles. En ajoutant ces différentes équivalences en groupes méthoxyles aux teneurs en ces groupes déterminées analytiquement on obtient les résultats suivants: 51,6 %, 51,63 % et 51,94 % qui concordent très bien avec la valeur théorique de 51,3 %. De la même façon il est possible de démontrer que l'écart entre les teneurs pratique et théorique en carbone, en

hydrogène et en oxygène des mêmes échantillons est dû à la présence dans ces échantillons du chlore et des groupes formiates et hydroxyles.

Conclusion.

Il résulte ainsi des études exposées dans ce chapitre qu'en manipulant sous une atmosphère confinée d'azote, dans des appareils en verre et en utilisant des cartouches en alumine poreuse dans des conditions opératoires excluant les transvasements dans l'air ambiant il est possible d'obtenir le méthylate de nickel dont les teneurs en groupes hydroxyles et en groupes formiates ne dépassent pas 1 % et 0,2 % respectivement.

B- ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DU METHYLATE DE NICKEL

Le méthylate de nickel est un composé particulièrement instable, aussi l'étude de ses propriétés présente beaucoup de difficultés.

Propriétés physiques

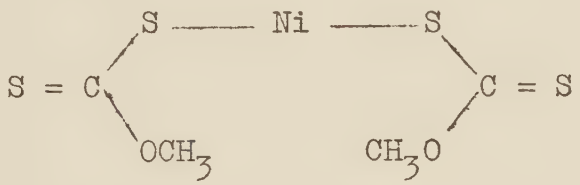
Comme on pouvait s'y attendre d'après la théorie stéréochimique de Bradley ([43]) sur les alcoolates métalliques, le méthylate de nickel est un corps solide comme la plupart des autres méthylates. Il se présente sous la forme d'une poudre finement divisée ayant une surface spécifique de l'ordre de 300 m^2/g. Cette poudre est vert clair lorsque le méthylate de nickel contient une proportion importante de groupes formiates et, surtout, de groupes hydroxyles, c'est le cas des échantillons 1,2,3,4,5,6 et 7

des tableaux IX et X. Elle est brune lorsque cette proportion est voisine de 0,2 % et 1 % respectivement. Cette coloration brune témoigne de la covalence des liaisons dans le méthylate de nickel, par opposition à la coloration verte due à la présence des groupes formiates et hydroxyles attachés au nickel par des liaisons ioniques. Le méthylate de nickel est amorphe aux rayons X. Il est infusible, insublimable et insoluble dans les solvants organiques suivants: alcools méthylique, éthylique et isopropylique, glycol éthylénique, éther, acétone, acétates de vinyle, de méthyle et d'éthyle, tétrachlorure de carbone, tétrahydrofuranne, hexane du pétrole, dioxane, cyclohexane, heptane, benzène, toluène et xylène. De telles propriétés rendent impossible sa purification par les méthodes de recristallisation.

Propriétés chimiques

1°) Action du sulfure de carbone.

Ce composé réagit avec le méthylate de nickel en donnant naissance à une solution brun foncé et un dépôt noir. Les produits réactionnels ainsi obtenus sont transvasés dans une cartouche en alumine poreuse placée dans un appareil Soxhlet et soumis à l'extraction par le sulfure de carbone. Lorsque ce solvant, à son écoulement du Soxhlet, devient incolore l'extraction est arrêtée. Dans la cartouche il reste un produit noir pulvérulent. Dans le ballon se forme une solution brune en équilibre avec des cristaux prismatiques jaune brun dont l'analyse correspond à la formule du méthylxanthate de nickel :



composé déjà décrit dans la littérature ([64]). Cette action du sulfure de carbone peut donc s'écrire :

$$(CH_3O)_2\ Ni + 2\ S_2C \longrightarrow (CH_3O\ CS_2)_2\ Ni \qquad (W)$$

Le résultat le plus remarquable de cette action est que le méthylxanthate de nickel ainsi obtenu ne contient aucune trace de chlore, et que celui-ci demeure dans le composé noir insoluble resté dans la cartouche d'extraction.

Action de l'eau et de l'air

Le méthylate de nickel subit rapidement l'hydrolyse par l'humidité ambiante et a une très grande affinité pour l'oxygène de l'air. Cette affinité se traduit soit par une oxydation partielle où le méthylate de nickel fixe au bout de 48 h. 3,59 % de son poids d'oxygène et donne naissance à des groupes formiates, soit par une oxydation brutale où le méthylate brûle spontanément engendrant une poudre noire, finement divisée, fortement ferromagnétique. Aussi est-il nécessaire d'apporter un soin particulier à la manipulation du méthylate de nickel dans une atmosphère sèche et inerte, et à son stockage en petites quantités à la fois dans des dessiccateurs sous vide garnis d'anhydride phosphorique.

CHAPITRE V

ESSAIS DE PREPARATION DES ALCOOLATES SUPERIEURS

Le méthylate de nickel étant très instable et, de plus, insoluble et indistillable, donc impurifiable par les méthodes ordinaires, il serait intéressant de préparer les alcoolates supérieurs de ce métal car, d'après la théorie stéréochimique de Bradley ([43]), ces alcoolates seraient susceptibles d'être solubles ou volatils. Leur obtention à l'état pur serait ainsi possible, et ils pourraient, de ce fait, servir eux-mêmes à la préparation du méthylate pur par transestérification.

Dans ce but nous avons tout d'abord cherché à étendre à la préparation de l'éthylate et de l'isopropylate de nickel la méthode décrite aux chapitres précédents. Comme il a déjà été mentionné au chapitre II, le chlorure de nickel est soluble dans l'éthanol, mais l'application de la méthode à l'éthylate de nickel n'a pas donné de résultats satisfaisants car le composé obtenu titre 45,5 % de nickel, 15,29 % de carbone et 4,43 % d'hydrogène, au lieu de 39,47 %, 32,27 % et 6,72 % respectivement pour l'éthylate $(C_2H_5O)_2Ni$. La raison principale de cet insuccès réside probablement dans le fait que les solutions concentrées d'éthylate de sodium dans l'éthanol utilisées sont instables. En effet, par vieillissement et, surtout, par chauffage à reflux elles brunissent et donnent naissance à des produits de condensation entraînant la formation d'eau qui altère l'éthylate de nickel éventuellement formé, et s'y retrouve en définitive sous la forme d'une forte proportion de groupes hydroxyles.

Il n'a pas été possible d'appliquer la même méthode à l'isopropylate car le chlorure de nickel anhydre s'est révélé insoluble dans l'isopropanol et dans d'autres solvants tels que le benzène, le toluène ou le xylène qui auraient permis d'expérimenter la méthode envisagée. Aussi avons-nous essayé de préparer l'isopropylate de nickel par la transestérification du méthylate. Ce composé a été introduit à l'état sec dans le ballon A de l'appareil précédemment décrit en présence d'un très grand excès d'isopropanol anhydre préparé par distillation sur l'isopropylate d'aluminium. Le milieu ainsi formé a été chauffé à reflux pendant 48 h. dans une atmosphère d'azote. Aucune attaque n'a été constatée au terme de ce chauffage. En effet, dans une portion de 50 cm3 d'alcool distillé en B il n'a pas été possible de déceler du méthanol, qui aurait été libéré du méthylate par l'isopropanol. De même l'analyse du composé solide recueilli au fond du ballon et séché n'accuse aucune variation par rapport aux caractéristiques de l'échantillon de méthylate de nickel utilisé. Cet insuccès peut être attribué en partie à la difficulté de la réaction d'interface entre l'isopropanol, liquide, et le méthylate de nickel, solide, ainsi qu'il a été déjà envisagé dans l'introduction.

Poursuivant l'investigation de la méthode aux alcoolates de sodium pour l'appliquer à la préparation des alcoolates supérieurs de nickel nous avons envisagé le remplacement du chlorure de nickel anhydre par un autre sel de ce métal. Le formiate s'est révélé pratiquement insoluble dans le méthanol. Par contre, l'acétylacétonate s'y dissout très facilement. L'emploi de l'acétylacétonate de nickel comme réactif est prometteur car ce composé est soluble dans un grand nombre de solvants organiques et pourrait servir avantageusement à la préparation des alcoolates supérieurs. Mais la réaction entre cet acétylacétonate, préparé suivant la méthode décrite par Charles et Pawlikowski ([54]), en solution dans le méthanol, et le méthylate de sodium dissous dans le même alcool a conduit à un composé entièrement différent du méthylate de nickel. C'est un complexe soluble dans le méthanol, le benzène et l'eau.

Il se présente sous la forme de cristaux verts contenant 25,5 % de nickel, 38,36 % de carbone et 8,51 % d'hydrogène .

Il résulte ainsi que la méthode aux alcoolates de sodium qui a permis de préparer le méthylate de nickel, semble inapplicable à la préparation de l'éthylate et de l'isopropylate de ce métal. De plus, le méthylate de nickel ne subit pas la transestérification pour conduire à un autre alcoolate. Enfin, l'acétylacétonate de nickel ne peut pas remplacer le chlorure de nickel dans la préparation des alcoolates de ce métal car, expérimenté en vue de la préparation du méthylate, il a conduit, non pas à cet alcoolate, mais à un complexe entièrement différent.

RESUME ET CONCLUSIONS

La chimie des dérivés organiques des métaux, dont les alcoolates forment un groupe important, a pris dans les deux dernières décades une extension considérable, tant théorique que pratique. Certains de ces dérivés ont même reçu des applications industrielles fort intéressantes et variées. Une de ces applications consiste à mettre à profit leurs propriétés comme antidétonants et catalyseurs de combustion.

Etant donnée l'importance des propriétés catalytiques du nickel et de ses composés, l'étude des alcoolates de ce métal est susceptible de présenter à cet égard un grand intérêt.

Or, bien que les alcoolates métalliques sont connus depuis plus d'un siècle et que le nickel et ses dérivés ont toujours été des substances assez couramment étudiées et employées, l'examen de la littérature indique qu'aucun alcoolate simple de nickel n'a été préparé et que les alcoolates de ce métal seraient difficiles à préparer et à isoler à l'état pur. Nous avons donc entrepris l'étude de leur préparation en commençant par le méthylate.

L'examen des méthodes générales de préparation des alcoolates métalliques montre que celle qui est susceptible de conduire au méthylate de nickel consiste à faire réagir le chlorure de nickel en solution dans le méthanol sur le méthylate de sodium dissous dans le même solvant, suivant la réaction globale

$$2\ CH_3ONa + Ni\ Cl_2 \rightleftharpoons (CH_3O)_2\ Ni + 2\ Na\ Cl \qquad (V)$$

Dans le but d'obtenir du méthylate de nickel aussi dépourvu de chlore que possible nous avons étudié successivement

l'influence de la concentration du méthylate de sodium et de son emploi en excès par rapport à la quantité stoechiométrique, de la durée du chauffage à reflux du milieu réactionnel, de la dilution des réactifs et de l'ordre de leur addition, ainsi que l'influence du chlorure de sodium sur l'équilibre conduisant au méthylate de nickel. A la suite de cette étude nous avons obtenu une poudre fine vert clair titrant:

47,2 % de nickel
22,91 % de groupes méthoxyles
10,59 % de groupes formiates
18,53 % de groupes hydroxyles
et 0,22 % de chlore.

Comme le méthylate de nickel ne contient que 48,6 % de nickel et 51,3 % de groupes méthoxyles exclusivement, et étant donné qu'il est indistillable et insoluble son obtention à l'état pur exige sa préparation dans cet état directement, en partant de réactifs rigoureusement purs, débarrassés de la moindre trace d'eau et en éliminant les causes extérieures d'altération responsables de l'hydrolyse et de l'oxydation. Ces conditions idéales étant extrêmement difficiles à réaliser nous avons essayé de nous en rapprocher le plus possible. Pour cela nous avons déterminé les méthodes opératoires rigoureuses nécessaires pour préparer des réactifs purs tels que le méthanol, les solutions du méthylate de sodium à 80 g/l. et les solutions du chlorure de nickel à 40 g/l. dans le même alcool. Avec ces méthodes nous avons réussi à diminuer la teneur en eau de ces réactifs respectivement à 50, 150 et 160 p.p.m. seulement.

Afin d'éliminer les groupes hydroxyles et les groupes formiates et obtenir du méthylate de nickel aussi pur que possible nous avons défini certaines techniques expérimentales simples et nous avons réalisé un appareillage entièrement en verre et en alumine permettant de supprimer les transvasements à l'air et d'opérer dans une atmosphère confinée d'azote. Nous sommes ainsi

parvenu à obtenir des composés bruns pulvérulents titrant en moyenne :

	48,5	%	de nickel
	45	%	de groupes méthoxyles
	0,3	%	de groupes formiates
	1	%	de groupes hydroxyles
et	5	%	de chlore.

Nous avons montré que la différence entre la teneur expérimentale en groupes méthoxyles et la teneur théorique en ces groupes est équivalente à la somme des teneurs en chlore, en groupes formiates et en groupes hydroxyles calculées en groupes méthoxyles.

Le méthylate de nickel ainsi obtenu subit rapidement l'hydrolyse par l'humidité ambiante. Il est très instable à l'air où il brûle spontanément en donnant naissance à une poudre noire fortement ferromagnétique. Il présente une surface spécifique de l'ordre de 300 m^2/g. Il est insoluble dans les solvants organiques courants, sauf dans le sulfure de carbone avec lequel il réagit en formant une substance dont l'analyse correspond à la formule du méthylxanthate de nickel.

Nous avons essayé de préparer l'éthylate de nickel par la même méthode, mais cette tentative n'a pas donné de résultats satisfaisants. Nous avons déterminé la raison de cet échec. Elle provient de l'altération du méthylate de sodium par vieillissement et par chauffage. De même nous avons constaté que cette méthode est inutilisable pour la préparation de l'isopropylate de nickel car le chlorure anhydre de ce métal est insoluble dans l'isopropanol. Aussi avons-nous cherché à préparer l'isopropylate de nickel par transestérification du méthylate mais notre essai fut également négatif. Enfin nous avons montré que l'acétylacétonate de nickel ne peut pas remplacer le chlorure dans la préparation des alcoolates de ce métal.

Ces résultats expliquent l'échec de tous les auteurs

ayant jusqu'ici tenté de préparer le méthylate de nickel. Notre succès dans cette tentative vient d'une étude minutieuse des causes d'altération des substances engendrées. La seule méthode qui conduit ainsi au méthylate de nickel est celle qui consiste à faire agir à l'abri de l'air, dans un appareil tout en verre, une solution de chlorure de nickel dans le méthanol sur une solution de méthylate de sodium dans le même alcool.

BIBLIOGRAPHIE

1 - Adkins,H., J.Am.Chem.Soc. 1922,44.

2 - Albers,H., Deutsch,M., Krastinat,W., von Osten,H., Ber.1952, 85, 267-78.

3 - Arbuzov,B.A., Shavsa,T.G., Doklady Akad.Nauk U.R.S.S. 1949, 68, 859 et 1951, 79, 599.

4 - Baxter,G.P., Hilton,F.A., J.Am.Chem.Soc.1923,45, 694-700.

5 - Beacham,H.H., Brevet U.S. 2.733.222, 31 Janv.1956.

6 - Bjerrum,N., Zeichmeister,L.,Ber.1923, 56 B, 894-9.

7 - Bose,B.B., Khundkar,M.H., J.Indian Chem.Soc.,Ind.& News Ed., 1951,14, 39 et 45.

8 - Bostwick,C.O., Brevet U.S. 2.643.262, 23 juin 1953.

9 - Boyd,T. Ibid., 2.579.413 et 2.579.414, 18 déc. 1951.

10 - Boyd,T., Green,R.B., Ibid. 2.620.318, 2 déc. 1952.

11 - Bradley,D.C., Faktor,M.M., Chem.& Ind. 1958, 1332.

12 - Bradley,D.C., J.Chem.Soc. 1958, 4780-1

13 - Bradley,D.C., Multani,R.K., Wardlaw,W., J.Chem.Soc.1958,126-9 et 4153-5.

14 - Bradley,D.C., Wardlaw,W., Research(Londres),1950,3, 462-5.

15 - Bradley,D.C., Mehrotra,R.C., Wardlaw,W., J.Chem.Soc., 1952, 2027-32 et 5020-3.

16 - Ibid., 4204-9.

17 - Bradley,D.C., Mehrotra,R.C., Swanwick,J.D., Wardlaw,W., J.Chem. Soc. 1953, 2025-30.

18 - Bradley,D.C., Gaze,R., Wardlaw,W., J.Chem.Soc., 1955, 721-6 et 3977-82.

19 - Ibid., 1957, 469-78.

20 - Bradley,D.C., Prevedorou,C.C.A., Swanwick,J.D., Wardlaw,W., J.Chem.Soc. 1958, 1010-14.

21 - Bradley, D.C., Swanwick,J.D., J.Chem.Soc.1958,3207-14.

22 - Bradley,D.C., Wardlaw,W., Nature, 1950, 165, 75-6.

23 - Ibid., J.Chem.Soc., 1951, 280-5.

24 - Bradley,D.C., Abd-el-Halim,F.M., Sadek,E.A., Wardlaw,W., J.Chem.Soc., 1952, 2032-5.

25 - Bradley,D.C., Swanwick,J.D.,J.Chem.Soc., 1959, 748-52.

26 - Bradley,D.C., Faktor,M.M., J.Appl.Chem. 1959, 9, 435-9.

27 - Bradley,D.C., Chatterjee,A.K., Wardlaw,W., J.Chem.Soc.1956 , 2260-4 et 3469-72.

28 - Ibid., 1957, 2600-4.

29 - Bradley,D.C., Mehrotra,R.C., Wardlaw,W., J.Chem.Soc.,1953,1634-6.

30 - Bradley,D.C., Swanwick,J.D., J.Chem.Soc.,1959, 3773-6.

31 - Bradley,D.C., Saad,M.A., Wardlaw,W., J.Chem.Soc.1954,1091-4 et 3488-90.

32 - Bradley,D.C., Kay,L.J.,Wardlaw,W., Chem.& Ind. 1953, 746-7.

33 - Ibid., J.Chem.Soc. 1956, 4916-26.

34 - Bradley,D.C., Kay,L.J., Swanwick,J.D., Wardlaw,W., J.Chem.Soc. 1958, 3656-9.

35 - Bradley,D.C., Caldwell,E.V., Wardlaw,W., J.Chem.Soc.,1957,4775-8.

36 - Bradley,D.C., Chakravarti,B.N., Wardlaw,W., J.Chem.Soc.,1956, 2381-4 et 4439-42.

37 - Bradley,D.C., Chakravarti,B.N., Chatterjee,A.K., Wardlaw,W., Whitley,A., J.Chem.Soc. 1958, 99-101.

38 - Bradley,D.C., Wardlaw,W., Whitley,A., J.Chem.Soc.,1955,726-8.

39 - Ibid., 1956, 5-7 et 1139-42.

40 - Bradley,D.C., Chakravarti,B.N., Chatterjee,A.K., J.Inorg.& Nuclear Chem. 1957, 3 , 367-9.

41 - Bradley,D.C., Chatterjee,A.K., Ibid., 1957, 4 , 279-82.

42 - Bradley,D.C., Harder,B., Hudswell,F., J.Chem.Soc., 1957,3318.

43 - Bradley,D.C., Advances in Chemistry series, 1959, 23, 10-36.

44 - Bradley,D.C., Progress In Inorganic Chemistry,volume II, Interscience Publishers,(à paraître).

45 - Bradley,D.C., Nature, 1954, 174 , 323.

46 - Brady, O.L., Science Progress, 1938, 33, 38.

47 - Brewer,A.K., Madorsky,S.L., Taylor,T.I., Brevet U.S. 2.727.000.

48 - Caldwell,J.R., Ibid., 2.720.502, 11 Octob.1955.

49 - Caldwell,J.R., Wellman,J.W., Ibid., 2.720.504, 11 Octob. 1955.

50 - Caldwell,J.R., Reynolds,D.D.,Ibid., 2.720.506, 11 Octob. 1955.

51 - Camboulives,P., C.R., 1910, 150, 175-7.

52 - Caughan, C.N., Crowe,R.W., J.Am.Chem.Soc.,1950,72, 1694.

53 - Caughan,C.N., Smith,H.S., Katz,W., Hodgson,W., Crowe,R.W.,Ibid., 1951, 73, 5652 et 5654.

54 - Charles,R.G., Pawlikowski,A.,J.Phys.Chem.1958, 62, 440-4.

55 - Charmetant,C., Pâris,R., C.R., 1945, 220, 314-6.

56 - Chatfield,H.W., Paint Manuf.,1950,20, 5.

57 - Ibid., Brevet U.S.,2.613.162, 70ct.1952.

58 - Chauvenet,Ed., C.R., 1911, 152, 87-9.

59 - Chesterman,D.R., Nickelson,A.S., J.Chem.Soc.,1936, 1300-2.

60 - Crismer, Chem.Zentr.,1904, 1, 1749.

61 - Cullinane,N.M., Chard,S.J., Price,G.F., Millward,B.B., J.Soc. Chem.Ind.(Londres),1950, 69, 38(S).

62 - Cullinane,N.M., Chard,S.J., Price,G.F., Millward,B.B.,Langlois,G., J.Appl.Chem., 1951, 1, 400.

63 - Dexter,J.F. Brevet U.S.,2.736.721, 28 Fév.1956.

64 - Dubsky,J.V., J.Prakt.Chemie,1916, 201, 142.

65 - Dupuy,P., Moreau,C., C.R., 1956, 243, 1635-6.

66 - Ebelmen,A., Liebig Ann., 1846, 57, 331.

67 - Erdmann, Traité de Chimie minérale, 1, 237.

68 - Fischer,K., Z.Angew.Chem.1935, 48, 394-6.

69 - Friedrich,A., La pratique de la microanalyse organique quantitative, Dunod,270.

70 - German,W.L., Jamsett,R.A., J.Chem.Soc.,1939, 1337.

71 - German,W.L.., Brandon, T.W., J.Chem.Soc.,1942, 526-8.

72 - Gilbert,G.R., Brevet U.S., 2.776.188, 1 Janv.1957.

73 - Gilman,H., Bindschadler,E., Jones,R.G., Karmas,G., Yoeman,F.A., J.Am.Chem.Soc., 1956, 78, 4287-8.

74 - Gilman,H., Jones,R.G., Bindschadler,E., Karmas,G., Martin,G.A., Thirtle,J.R., Yoeman,F.A., Ibid., 4289-90.

75 - Grignard,V., Traité de chimie organique,5, 673.

76 - Grimme,W., Josten,F., Brevet allem.801.154,28 Déc. 1950.

77 - Gyr,J., Ber., 1908, 41, 4322-7.

78 - Hartley H., Rivas Reikes,H.,J.Chem.Soc.,1925, 127, 524-7.

79 - Haslan,J.H., Brevet U.S.,2.684.972, 27 Juil.1954.

80 - Hill,E.F., Ibid., 2.662.100, 29 Juin 1951.

81 - Hoffman,D.O., Wolfrom,M.L., Anal.Chem.1947, 19, 225-8.

82 - Horstmar,H., Z.Anorg.Chem. 1947, 254, 37-51.

83 - Hunter,E.A., Brevet U.S.,2.570.058, 2 Oct.1951.

84 - Hunter,E.A., Kimberlin,C.N., Ibid., 2.656.321,20 Oct.1953.

85 - Jennings,J.S., Wardlaw,W., Way,W.J.R., J.Chem.Soc.,1936,637-40.

86 - Job,A., Reich,R., C.R., 1924, 179, 330-2.

87 - Jones,N.L.; Brevet U.S.,2.469.041, 3 Mai 1949.

88 - Kandelaki,B., Setashvili,I.,Colloïd J.,(U.R.S.S.)1936,2,807-9.

89 - Meerwein,H., Bersin,T., Ann.1929, 476, 113-50.

90 - Meerwein,H.,Geschke,E., J.Prakt.Chem.1936, 147, 203-10.

91 - Meerwein,H., von Bock,B., Kirschnick,B., Lenz,W., Migge,A.,Ibid., 1937, 147, 113.

92 - Mehrotra,R.C., J.Indian Chem.Soc.,1953,30,585 et 731.

93 - Mitchell,J., Smith,D.M., Aquametry,Interscience Publishers.

94 - Nehmé,M., Teichner,S.J., Bull.Soc.Chim. 1960, 389-90.

95 - Ibid., (à paraître).

96 - Ibid.

97 - Noyes,W.A., J.Am.Chem.Soc.,1923, 45, 857.

98 - Osthoff,R.C., West,R.C., Ibid., 1954, 76 , 4732-4

99 - Parry,G.A., Taylor,A.J., Trans.Farad.Soc.,1950, 46, 305.

100 - Rehberg,C.E., Org.Syntheses, 1946, 26, 18.

101 - Rehberg,C.E., Fisher,C.H., J.Org.Chem. 1947, 12, 226.

102 - Richards, Cushman, Proc.Am.Acad.1897.,33,95 et 1898,34, 327.

103 - Robinson,R.A., Peak,D.A. J.Phys.Chem.1935, 39, 1125.

104 - Rothrock,H.S., Brevet U.S.,2.258.718, 14 Oct.1942.

105 - Ryabchikov,D.I., Shul'man,V.M., J.Chim.Appl.(U.R.S.S.),1934, 7, 1162-5.

106 - Schlenker,F., Farbe U.Lack 1952, 58, 351.

107 - Seyewetz,A., Brissaud, Bull.Soc.Chim.1930,47, 690.

108 - Sörensen,S.P.L., Z.Anorg.Chem.1894, 5 , 364.

109 - Speer,R.J., Carmody,D.R., Ind.Eng.Chem.1950, 42, 251-3.

110 - Szarvasy,E.C., J.Soc.Chem.Ind., 1911, 30, 218.

111 - Teichner,S., C.R., 1953, 237, 810 et 900.

112 - Thiessen,P.A., Koerner,O., Z.Anorg.Allgem.Chem.1929,180,65-74.

113 - Thomas,J.C., Brevet U.S.,2.680.758, 8 Juin 1954.

114 - Thomson Houston Co., Brevet brit.590.654, 24 Juil.1947.

115 - Tischtchenko,C., J.Russ.Phys-Chem.Soc.,1906,38,355 et 482.

116 - Treadwell,F.P., Manuel de Chimie Analytique, 2, 576, Dunod.

117 - Ulich,H., Nespital,W., Z.phys.Chem.1933, 165, 294.

118 - Union Chimique Belge, Brevet belge, 500.963, 1952.

119 - Vieböck,F., Schwappach,A., Ber., 1930, 63 B, 2818.

120 - Vieböck,F., Brecher,C., Ibid., 3.207.

121 - Villani,F.J., Nord,F.F., J.Am.Chem.Soc.,1947,69,2605 et 2608.

122 - Vinograd,J.R., Storss,F.H., Brevet U.S., 2.671.758, 9 Mars 1954.

123 - Wardlaw,W., J.Chem.Soc.,1955,3569-76 et 1956, 4004-14.

124 - Watt,G.W., Gentile,P.S., Helvenston,E.P., J.Am.Chem.Soc.,1955,77 2752-3.

125 - Wilds,A.L. Organic Reactions, 2,178-223.

126 - Winter,G.,Kraitzer,I., Mc Taggart,K., Paint Notes(Australia,Dept. Munitions),1947, 2, 304 et 348.

127 - Winter,G., Bowes,C.R., Ibid., 1948, 3, 114.

128 - Winter,G., Kraitzer,I., Mc Taggart,K., J.Oil & Colour Chemists, Assoc.,1948, 31, 405 et 410.

129 - Winter,G., Can.Varnish Mag.,1951,25,14,17 et 19.

130 - Ibid., Australia, Dept.Supply,Def.Stands.Lab.,1953,191,1,10 et 20.

131 - Winter,G., Cox,A.B., Inform.Circ.N°13; Australia, Dept.Supply and Develop.,Defence Research Lab.,1953,1 .

132 - Ibid., Paint Manuf., 1955, 25, 146.

133 - Young,D.W., Kellogg,H.B., Brevet U.S.,2.440.498, 27 Avril 1948.

134 - Zeisel,S., Monatsh., 1885,6 , 989 et 1886,7,406.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1
Intérêt théorique des alcoolates métalliques 1
Importance des alcoolates métalliques en chimie organique 3
Applications industrielles des alcoolates métalliques.. 4
Bibliographie rapide sur les alcoolates de nickel..... 5
Méthode de préparation 6

CHAPITRE I - Méthodes analytiques 13
Méthode générale du dosage de l'eau par le réactif Fischer 13
Dosage de l'eau dans le méthanol 15
Dosage de l'eau dans l'acide chlorhydrique gazeux..... 16
Dosage de l'eau dans le chlorure de nickel 16
Dosage de l'eau dans l'azote gazeux 17
Dosage de l'eau et de la soude dans le méthylate de sodium 17
Analyse élémentaire 18
Dosage des groupes méthoxyles 19
Dosage des groupes formiates 20
Détermination des groupes hydroxyles 23

CHAPITRE II - Préparation des réactifs 25
Préparation du méthanol anhydre 26
Préparation du méthylate de sodium 29
Préparation de l'acide chlorhydrique gazeux 32
Préparation du chlorure de nickel anhydre 32
Dissolution du chlorure de nickel dans le méthanol..... 36
Dessiccation de l'azote gazeux 37

CHAPITRE III - Etude préliminaire de la réaction $NiCl_2 + CH_3ONa$ 41
Considérations générales 41
Appareils utilisés 43

pages

Mode opératoire 44
Résultats 45
Discussion des résultats 45
a) Influence de la concentration du CH_3ONa 46
b) Influence de la durée du chauffage à reflux 47
c) Influence de la dilution des réactifs 47
d) Influence de l'ordre d'addition des réactifs..... 48
e) Influence du chlorure de sodium 48
Application pratique 50

CHAPITRE IV - A . Elimination des groupes formiates et hydroxyles 51
Origine des groupes hydroxyles 51
Recherche systématique des groupes formiates 52
Résultats de l'analyse élémentaire 53
Discussion des résultats 53
Résultats de l'analyse fonctionnelle 55
Discussion des résultats 56
1°/ Influence de l'air 56
2°/ Influence du liège et de la pâte de papier 57
3°/ Influence de l'azote 59
4°/ Influence de l'humidité ambiante 60
Discussions à propos du chlore 65
Interprétation des écarts 65
Conclusion 66

B. Etude de quelques propriétés du méthylate de nickel 66
Propriétés physiques 66
Propriétés chimiques 67

CHAPITRE V - Essais de préparation des alcoolates supérieurs.. 69

RESUME ET CONCLUSIONS 73

BIBLIOGRAPHIE 77

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

DERIVES METALLIQUES DU CYCLOPENTADIENE

Vu :
Les Membres du Jury,
M.PRETTRE
J.COLONGE
S.TEICHNER

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

H.GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 8 Avril 1960

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

A.ALLIX